固体物理学

吴代鸣　编

吉林大学出版社

高等学校教学参考书

固体物理学

吴代鸣 编

吉林大学出版社

固 体 物 理 学

吴代鸣 编

●

吉林大学出版社出版　　　　长春市第四印刷厂印刷

787×1092　　32开　　10印张　　225,000字

1986年4月第1版　　　　1986年4月第1次印刷

印数：1——2,500册

●

统一书号：13323·7　　定价：1.95元

内 容 简 介

本书主要介绍固体物理学的基础知识，共分十章。内容包括晶体结构、晶体的结合、晶格振动、自由电子气体、能带、费密面、半导体、晶体缺陷、磁性、超导电性。本书可作为综合大学、师范及工科院校《固体物理学》课程的教学参考书，也可供从事固体物理领域科研和生产的科技工作者参考。

前　　言

固体物理学是研究固体的结构与性能的科学，是物理学的重要组成部分，在现代科学技术中起着非常重要的作用。固体物理学所包含的内容是非常广泛的，近年来各分支学科的发展又十分迅速，所以在教学过程中深感需要一本内容和深度都比较适当的教学参考书。本书是根据作者在吉林大学物理系所讲授的内容编写而成，主要介绍固体物理学的基础知识，为进一步学习和研究固体物理学各种专门问题打下基础。

本书共分十章，内容包括晶体结构、晶体的结合、晶格振动、自由电子气体、能带、费密面、半导体、晶体缺陷、磁性、超导电性，每章附有少量习题以供练习。在内容的阐述上力求简明扼要，以便抓住基本内容，突出重点，主要内容可在60—70学时以内讲授完。

由于作者水平有限，书中错误和不妥之处实属难免，希望读者批评指正。

吴代鸣

1985年 3 月20日于长春

目　　录

第一章　晶体结构

固体按其内部结构可以分为晶体与非晶体两大类。晶体的特点是具有周期性结构，原子在三维空间中作周期性排列，而非晶体则没有周期性结构，原子在三维空间中呈拓扑无序排列。认识原子以什么样的方式构成固体是研究固体各种物理性质的基础。本章中着重介绍有关晶体结构的若干基础知识。

1.1　晶体结构的周期性

人们很早就发现，各种天然晶体都具有很规则的几何外形，并从理论上断定，晶体外形上的规则性是晶体中原子有规律地排列的结果。本世纪初期（1912），劳厄等发现X射线晶体衍射现象并用以确定晶体结构，使固体物理的发展进入了一个新的时期。人们利用X射线衍射作了大量的晶体结构分析工作，证实了晶体具有周期性结构，晶体中原子的周期性排列是晶体的最基本的特征。

晶体可以由一种原子或多种原子（或离子）所组成，它们是构成晶体的基本结构单元，称为基元。将基元在空间中按一定方式作周期性重复就形成了晶体结构。基元可以是单个原子，也可以是含许多原子的原子集团。我们用一个点来代表基元中的某个确定位置，例如基元的重心，则这些点在空间作周期性排列，它们的总体构成一个“骨架”，称为晶格（或格子），如图1.1所示。晶格的格点表示基元的某

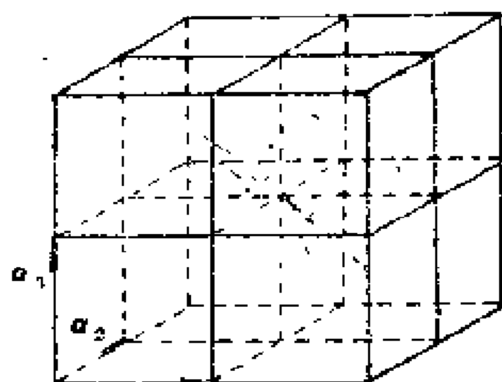


图1.1 晶格

个确定位置，这是一种数学上的抽象，如果把基元以同样的方式放置在每个格点上，我们就得到实际的晶体结构，图1.2是晶格、基元与晶体结构三者关系的示意图。

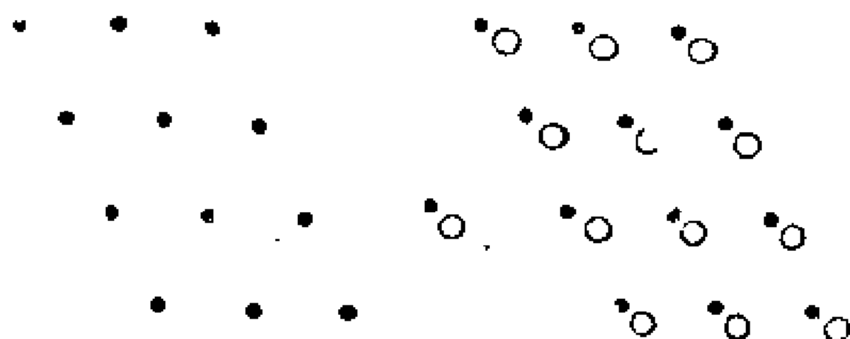


图1.2 晶格+基元=晶体结构

（一）布拉菲晶格

一个晶体可以看成是由格点沿空间三个不同方向各按一定的距离周期性地平移而构成，每一平移的距离称为周期。在某一方向上有一定的周期，不同方向上周期不一定相同。若取任一格点为原点，选取三个不共面的矢量a_1，a_2，a_3，其长度分别表示该方向的周期（见图 1.1），则任一格点的位置矢量都可以表示为

$$R = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \tag{1.1}$$

其中 n_1，n_2，n_3 为整数。当 n_1，n_2，n_3 取不同的整数值时就得到所有的格点。显然，连结任何两个格点的矢量也具有式（1.1）的形式，换句话说，从任一格点出发，平移 $\boldsymbol{R}$后必然得出另一个格点，所以矢量 $\boldsymbol{R}$又称为晶格平移矢量。这无穷多个 $\boldsymbol{R}$的集合是一个封闭的集合，因为其中任何两个矢量的相加或相减所得到的矢量也必定属于该集合。我们称由晶格平移矢量 $\boldsymbol{R}$所决定的晶格为布拉非晶格。

既然任何格点都可以通过平移矢量 $\boldsymbol{R}$得到，说明这些格

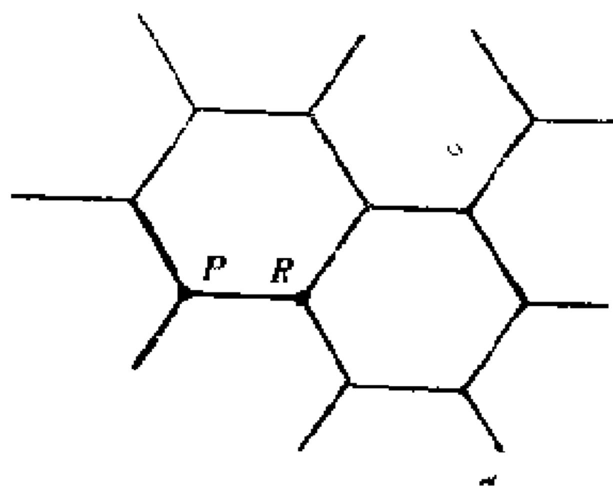


图1.3　二维蜂窝格子

点是互相等价的，每一格点的周围的情况（格点的排列、取向等）是完全相同的，这是布拉非晶格的另一种定义。例如，在图 1.3 所示的二维蜂窝格子中，P点与R 点周围的情况就不相同，因而它不是布拉非晶格。

满足式（1.1）要求的矢量 $\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$ 称为初基平移矢量（简称基矢）。基矢的选择不是唯一的，图 1.4 给出二维布拉非晶格基矢的几种不同的选法，它们都可以得到完全相同的晶格。

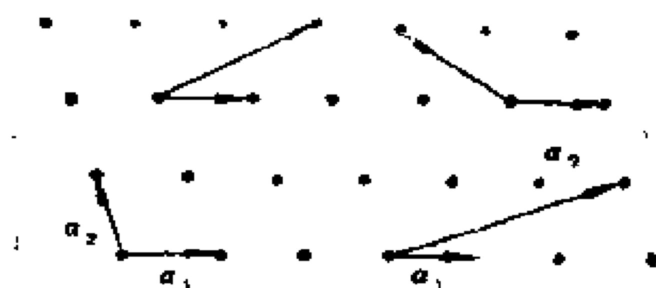


图1.4　二维布拉菲晶格的几种可能的基矢

（二）原胞与晶胞

由于晶格的周期性，可以把基矢 a_1，a_2，a_3 为三个棱边所组成的平行六面体作为晶格的结构重复单元，它们平行地堆积在一起互相没有交叠，可以充满整个晶格。这样的结构重复单元称为原胞。由于格点处在平行六面体的顶角上，每一原胞共有八个顶角而每一顶角又为八个原胞所共有，故每个原胞只含有一个格点，它是体积最小的结构重复单元，其体积为

$$v = a_1 \cdot (a_2 \times a_3) \tag{1.2}$$

恰好是平均每一格点所占的体积。

除了周期性外，每种晶体还有自己特殊的对称性，为了同时反映晶格的对称性，往往选取体积较大的结构重复单元，称为晶胞。例如，体心立方晶格，其晶胞如图1.5*a*所示，除顶角上有格点外，在立方体的中心处还有一格点，故称为体心立方。晶胞的边长为 a，称为晶格常数。将这种晶胞平行堆积起来就得到体心立方晶格，平均每个晶胞含有两个格点。不难看出，每一晶胞的顶角都是相邻晶胞的心，所有格点都是等价的，故体心立方晶格是一种布拉菲晶格，其

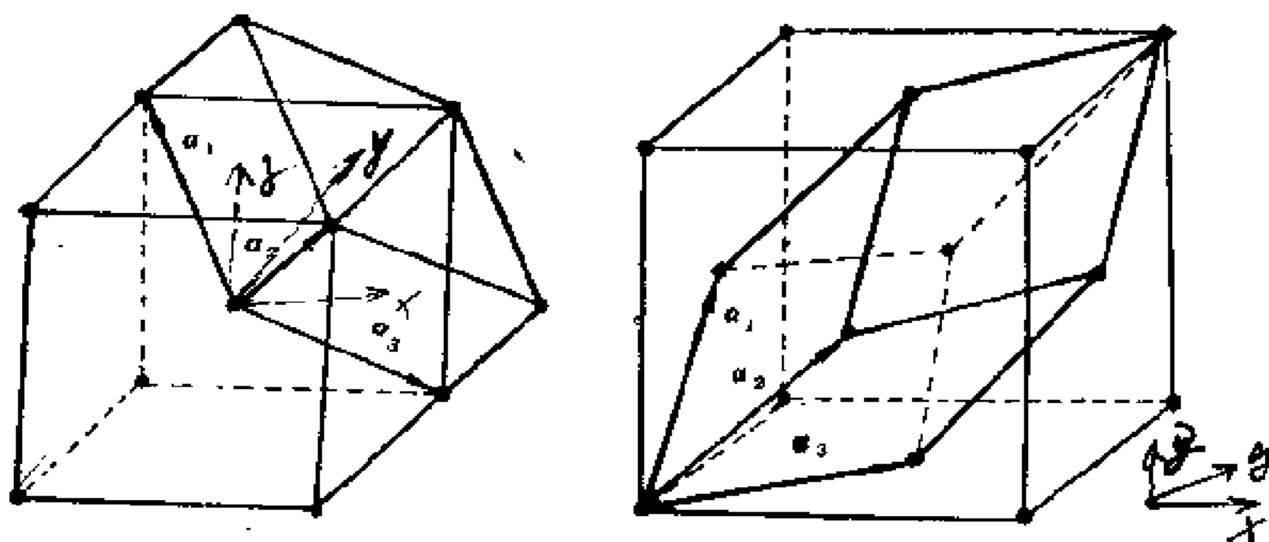


图1.5（a）体心立方晶格　图1.5（b）面心立方晶格

原胞的基矢可以选为

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{a}_1 &= \frac{a}{2}\ (-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}) \\
\boldsymbol{a}_2 &= \frac{a}{2}\ (\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}) \\
\boldsymbol{a}_3 &= \frac{a}{2}\ (\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k})
\end{aligned}
\tag{1.3}
$$

式中 $\boldsymbol{i}$，$\boldsymbol{j}$，$\boldsymbol{k}$ 为直角生标系的三个单位矢量。原胞的体积为 $v=a^3/2$，是晶胞体积的1/2。

图1.5(b)为面心立方晶格的晶胞，除顶角外，在立方体的六个面的中心处还有一个格点，故称为面心立方。每个面为两个相邻接的晶胞所共有，每个面心格点只有二分之一是属于一个晶胞，而处于顶角上的每个格点只有八分之一属于一个晶胞，所以每个面心立方晶胞只含有 4 个格点。把晶胞平行堆积起来不难看出，处于面心和顶角上的格点是等价的，每一格点周期的情况完全相同，面心立方晶格也是一种

布拉菲晶格。其原胞的基矢可以选为

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{a}_1 &= \frac{a}{2}\ (\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}) \\
\boldsymbol{a}_2 &= \frac{a}{2}\ (\boldsymbol{i}+\boldsymbol{k}) \\
\boldsymbol{a}_3 &= \frac{a}{2}\ (\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j})
\end{aligned}
\tag{1.4}
$$

原胞体积为$a^3/4$，是晶胞体积的1/4。

因为原胞的选择不是唯一的，我们也可以选择对称性更高的原胞。例如，以每一格点为中心，作它与最近邻和次近邻格点的联线的垂直平分面，这些面将围成一个封闭的多面体，晶格将被这些多面体平行堆积所充满，每个多面体就是一个原胞，称为威格纳-赛兹原胞。图1.6是二维布拉菲晶格的威格纳-赛兹原胞。每个威格纳-赛兹原胞只含一个格点，每

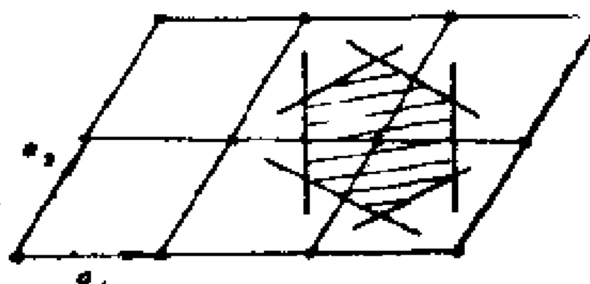


图1.6　二维布拉菲晶格的威格纳-赛兹原胞

个格点都位于原胞的中心，它的对称性显然要比通常的平行六面体原胞高。面心立方晶格的威格纳-赛兹原胞为一个 12 面体（图1.7*b*），而体心立方晶格的威格纳-赛兹原胞为一截角八面体，即14面体（图1.7(*a*)）。

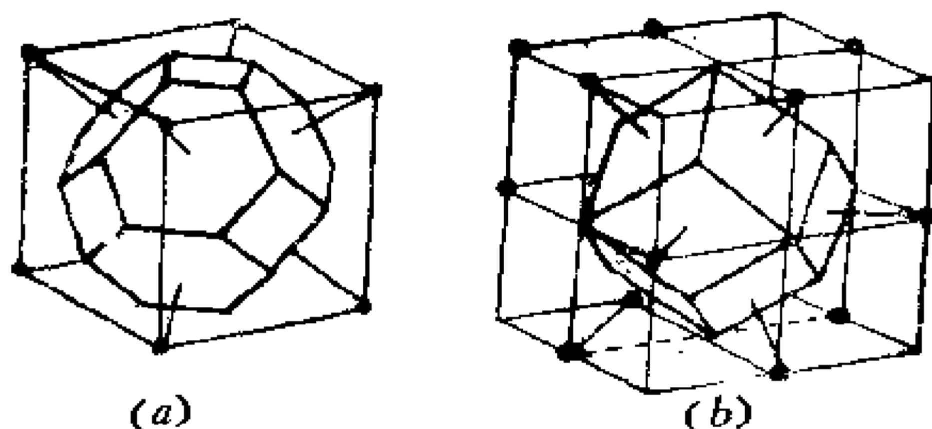


图1.7 体心立方（a）和面心立方（b）晶格的或格纳-赛兹原胞

综上所述，晶体结构的周期性是通过布拉菲晶格来体现的，只要把基元按同样规律安放在格点上就得到实际的晶体结构，每一个布拉菲格点和一个原胞相对应，原胞的平行堆积充满整个晶格，原胞中的任一点 r 与另一原胞的相应点 $r+R$ 应有相同的物理性质，这就是晶格的平移对称性。显然，严格的平移对称性只能在无限大的晶体中才能实现，但由于实际晶体的尺寸通常比晶格周期大好几个数量级，故除了专门研究表面的性质外，可以近似地把晶体看成是无限大。

1.2 几种常见的晶体结构

下面介绍几种常见的晶体结构

（一）体心立方与面心立方结构

具有体心立方与面心立方结构的晶体是由同一种元素的原子所组成时，基元只有一个原子，实际晶体结构与布拉菲晶格完全相同。许多元素的晶体结构属于这两种类型，如碱金属 Li，Na，K，Rh，Cs 以及过渡金属 Cr，Mo，W 等属

于体心立方结构，而贵金属Cu，Ag，Au以及Al，Ni，Pb等属于面心立方结构。

（二）六方密积结构

大约有30种金属元素（如Be，Mg，Ti，Zn，Cd，Zr，Os等）的晶体结构为六方密积结构，其晶胞如图1.8(b)所示。它不是布拉菲晶格，而是由两个六方布拉菲晶格（图1.8a）套构而成。需要用两个晶格常数来表示晶胞的大小，

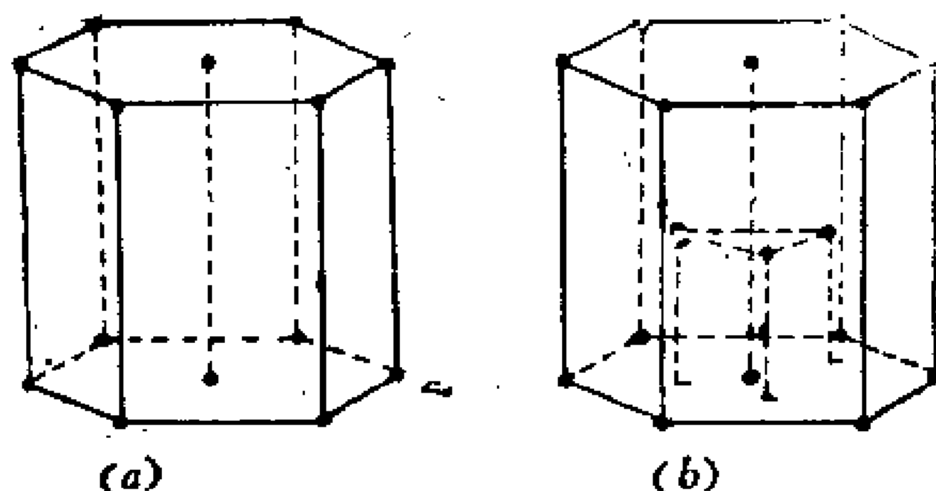


图1.8　(a) 六方　　(b) 六方密积

它们是六方形底面的边长 a 和晶胞的高度 c。如果设想处于格点位置上的原子为一小球，相邻的球相切，则当 $c/a=1.633$（见习题1.1）时，晶胞内原子呈最密积排列，每个原子与其12个最近邻原子是等距离的。最近邻的原子数称为配位数。参看图1.8（b），若以底面作为第一层（A），在第一层的原子球空隙中心之上堆上第二层（B），第三层完全与第一层重合，堆积方式为 $ABAB\cdots$，如此不断重复就得到六方密积结构。同样，对于面心立方结构，如果沿立方晶胞的体对角线看，则每个原子的12个最近邻原子中有6个在同一平面，另外3个在上一层，3个在下一层，其堆积方式为

$ABC\ ABC\cdots$，A层的原子空隙中心堆以B层原子，而B层原子的空隙中心堆以C层原子，但C层原子并不和A层原子重合。面心立方与六方密积结构是两种原子堆积最致密的结构。

（三）金刚石结构

金刚石由碳原子组成，其晶胞如图1.9a所示，在面心立方晶胞内还有4个碳原子，分别位于4个体对角线的1/4处，每个晶胞含有8个碳原子。处于晶胞内的碳原子与处于面心或顶角处的碳原子不等价，整个金刚石晶格可以看成是沿体对角线互相错开1/4长度的两个面心立方晶格套构而成。如

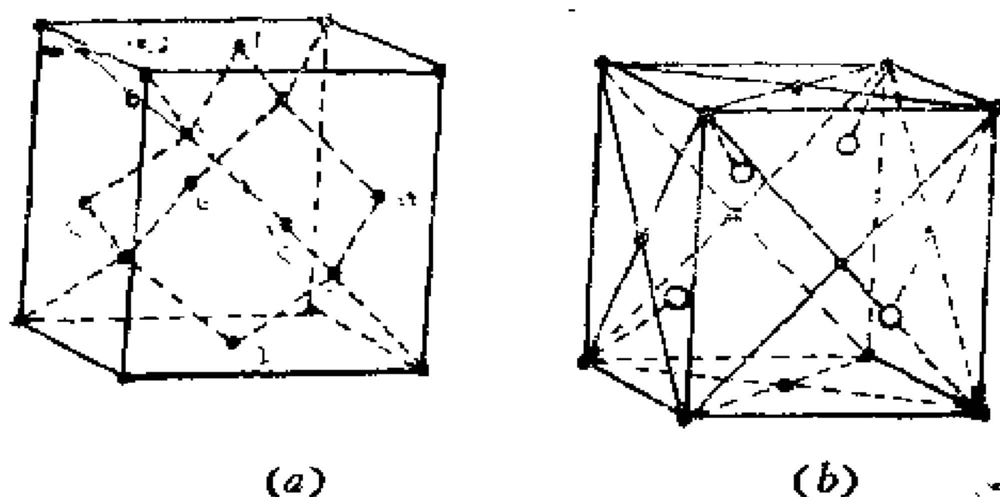


图1.9（a）金刚石结构，（b）闪锌矿结构

果把处在0和$(a/4)(i+j+k)$处的两个碳原子作为基元，则金刚石结构的布拉菲晶格是面心立方晶格。半导体元素Si，Ge，α－Sn等均具有金刚石结构。

（四）闪锌矿结构

闪锌矿结构的晶胞如图1.9（b）所示，原子的排列情况与金刚石结构类似，只是处在晶胞内的原子与处在晶胞顶角

及面心上的原子分别属于不同的元素。同种原子分别组成面心立方晶格，两个面心立方晶格的相对位置与金刚石结构相同，其布拉菲晶格也是面心立方，基元含有两个不同的原子。许多重要的化合物半导体，如 GaAs，InSb 等都是闪锌矿结构。

（五）NaCl 结构

NaCl 晶体由 Na^+和Cl^- 离子组成，其晶胞如图 1.10 所示。每一Na^+ 离子被六个 Cl^-离子包围，反之亦然，每种离子各自构成面心立方晶格，互相套在一起。基元含有一个

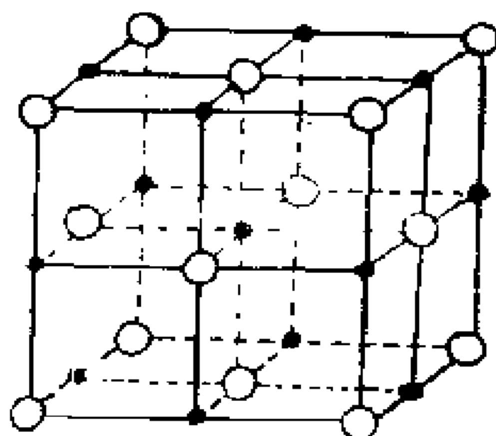


图1.10　NaCl结构

Na^+和一个 Cl^- 离子。布拉菲晶格是面心立方格子。具有 NaCl 结构的化合物是很多的，例如 LiF，LiCl，NaF，NaBr，NaI，KCl，KBr，AgCl，MgO，CaO，SrO，BaO，…等等。

（六）CsCl结构

CsCl晶体由Cs^+和Cl^-离子组成，晶胞如图1.11所示，Cs^+和Cl^-各自组成简单立方晶格，互相套构而成。基元包

含Cs^+ 和 Cl^- 两个离子，布拉菲晶格是简单立方格子。CsBr，CsI，TlCl，TlBr，TlI 等化合物均具有 CsCl 结构。

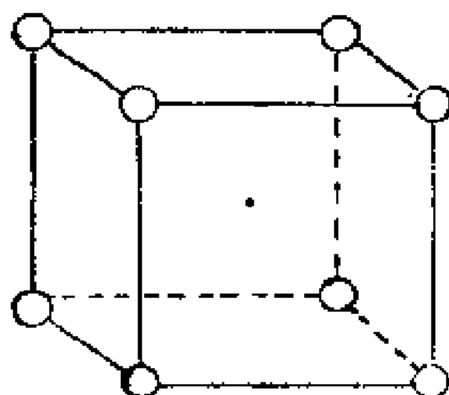


图1.11 CsCl结构

1.3 晶面与密勒指数

对于布拉菲晶格，由于格点的周期性排列，可以用一族互相平行而且等距离的平面使所有格点都落在这族平面上，格点在各个平面上的分布是相同的，这些平面称为晶面。一族晶面包含无穷多个互相平行且等距的晶面，晶格中有无穷多族晶面（图1.12）。

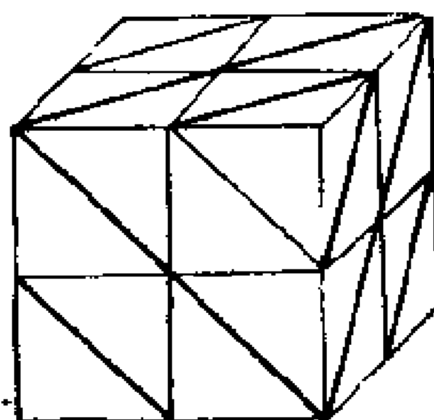


图1.12 晶面族

为了表示一族晶面的取向，选择三个不共面的平移矢量 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ 作为坐标轴，它们可以是原胞的基矢也可以是晶胞的三个棱边．如果一族晶面中的任一个晶面在 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ 三个轴上的截距 $h'\boldsymbol{a}$，$k'\boldsymbol{b}$，$l'\boldsymbol{c}$ 已知，那么这一晶面的取向就完全确定了，因而该族晶面的取向也就完全确定了。习惯上用三个截距 h'，k'，l'（以 a，b，c 为单位）的倒数的互质整数比

$$\frac{1}{h'} : \frac{1}{k'} : \frac{1}{l'} = h : k : l \tag{1.5}$$

来表示该族晶面的取向，三个互质的整数 h，k，l 称为该晶面族的密勒指数，记为（$h\ k\ l$）。

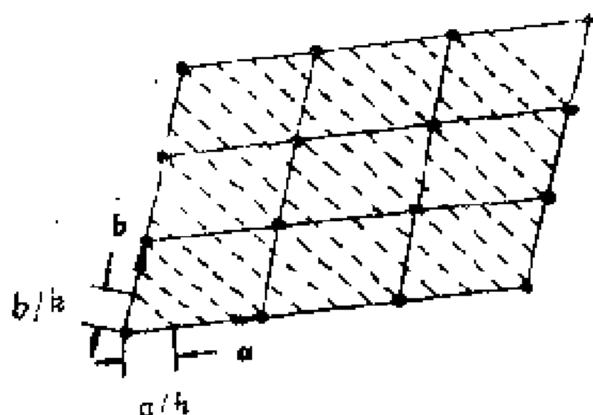


图1.13　密勒指数的意义

因为一族晶面包含所有的格点，而任意两个格点之间所通过的平行晶面总是整数个，所以截距为 h'，k'，l' 的晶面与该族晶面中通过原点的晶面之间也必定含有整数个平行晶面，截距为 a/h，b/k，c/l 的晶面则是该族晶面中距离原点最近但又不通过原点的晶面（参看图 1.13）。换句话说，在密勒指数为（$h\ k\ l$）的晶面族中，互相平行而等距的晶面把三个平移矢量 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ 分别等分为 h，k，l 段。

显然一族晶面的密勒指数是与平移矢量 a, b, c 的选法是有关的。对于简单立方晶格，原胞与晶胞是一致的，a, b, c 选为立方晶胞的三个互相垂直的棱边，但对于体心立方与面心立方晶格，习惯上仍取立方晶胞的三个棱边为 a, b, c 轴，它们並不是布拉菲晶格的基矢。但这样却可以在简单立方、体心立方和面心立方三种立方晶格中使用同样的密勒指数来表示晶面，图1.14给出立方晶格的三种晶面的密勒指数。

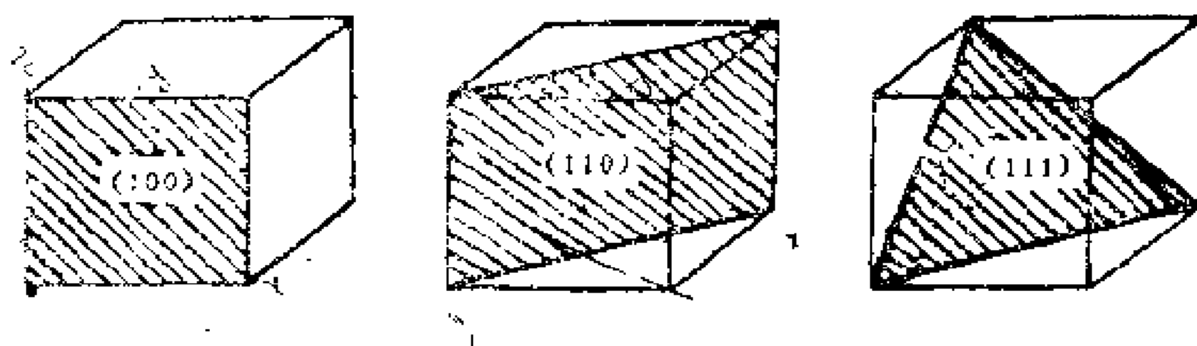


图1.14 立方晶格的(1 0 0)、(1 1 0)和(1 1 1)面

1.4 晶体的对称性，晶系

晶体的对称性是指晶体经过某种对称操作后仍能恢复原状的特征，如绕某一轴旋转一定的角度而复原或经过某一平面的反映而复原等。对称操作所依赖的几何要素，如点、线、面等称为对称元素。

（一）晶体的对称操作

晶体的宏观对称性是由于原子的规则排列所致，因此描述晶体对称性的对称操作必然受到晶格周期性的限制，共有八种独立的对称操作。现分述如下：

（1）旋转对称轴

若晶体绕某一固定轴旋转$2\pi/n$角度后能自身重合，则称晶体具有n次对称轴，用符号C_n表示。例如沿一立方体的四条体对角线为轴旋转$360°/3=120°$后复原，则称它具有4个3次对称轴．由于晶格的周期性，轴次只能取1，2，3，4，6五种，$n=5$和$n>6$的对称轴是不存在的。不难设想，如果晶格中存在$n=5$的对称轴，则在垂直于轴的平面上格点的分布至少应是五边形的（参考图1.15）。但这些五边形不可能互相连接而充满整个平面，从而不能保证晶格的周期性，所以C_5不能存在。至于$n>6$的情形也可作类似的说明。

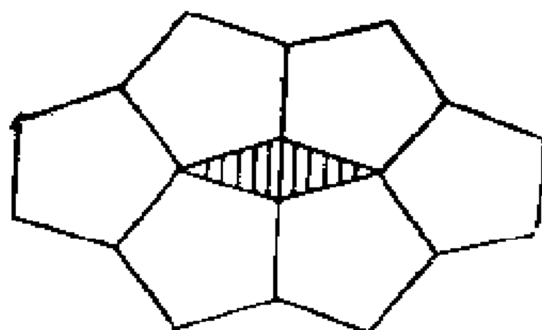


图1.15 不可能使五边形互相连接充满整个平面

（2）象转轴

若晶体沿某一轴旋转$360°/n$之后再经垂直于此轴的平面σ进行镜面反映而复原，则称此晶体具有n次象转轴，用符号S_n表示这种操作。这是一种旋转与镜面反映的复合操作，记为$S_n=C_n\sigma$。由于C_n只有5种，故S_n也只有5种，即S_1，S_2，S_3，S_4，S_6。$S_1=C_1\sigma$，是垂直于该轴的对称面。$S_2=C_2\sigma$表示转动180°后再经镜面反映，其效果相当于中心反映，称为对称中心，用符号i表示，即$S_2=i$。S_3的作用和三次旋转轴加上垂直该轴的对称面的效果一样，如图

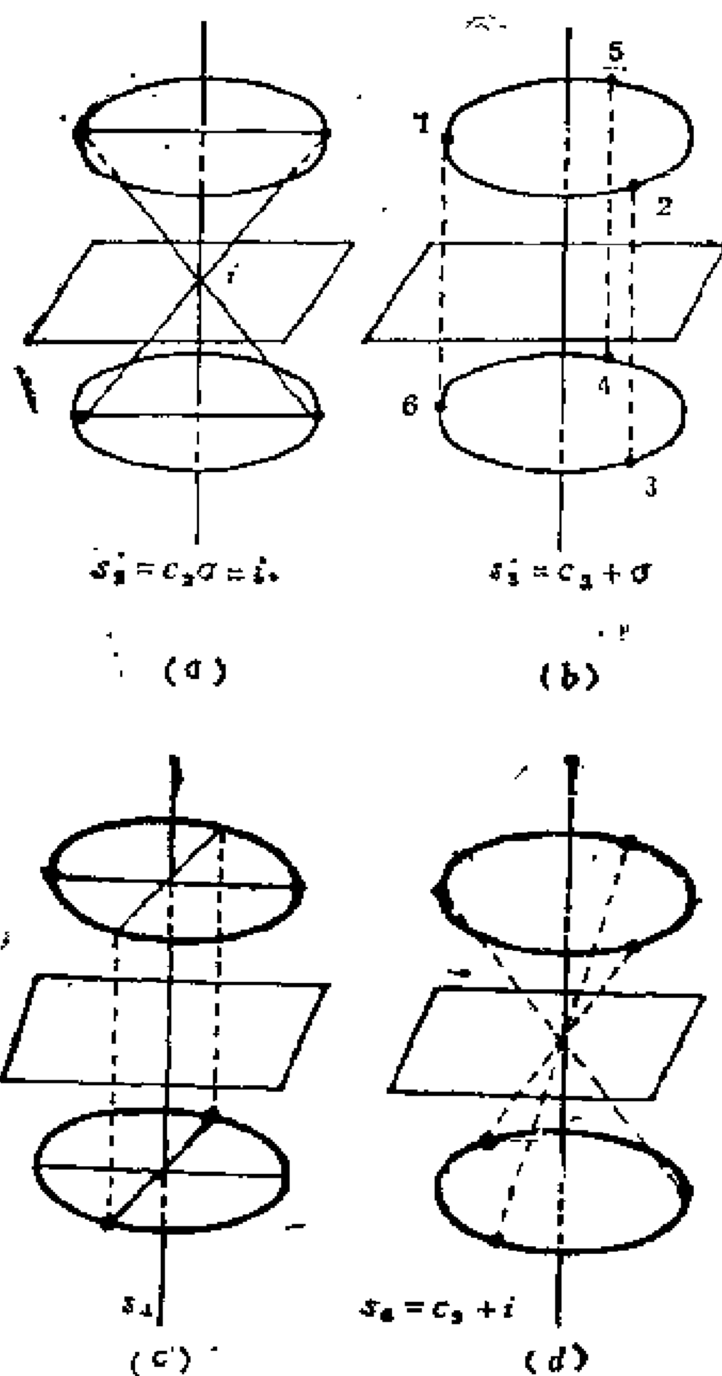


图1.16　象转操作

1.16 *b*所示，从 1 出发转120°后至 2 再经镜面反映得到 3，再转120°至 4，反映后得到 5，以此方法继续下去就得出 2，3，4，5，6 各点，这些点的分布具有C_3和 σ 的对称性。同样可以说明S_6的效果与 C_3 加上对称中心 i 的效果相

表1.1 晶体的32种点群

符号	符号的意义	点群	数目
C_n	n 次对称轴	C_1, C_2, C_3, C_4, C_6	5
i	对称中心	i	1
σ	对称面	σ	1
C_{nh}	除 n 次轴外还有垂直于该轴的水平对称面（h表示水平）	C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{6h}	4
C_{nv}	除 n 次轴外还有通过该轴的垂直对称面（v表示垂直）	C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}	4
D_n	有 n 次轴及 n 个与之垂直的2次轴	D_2, D_3, D_4, D_6	4
D_{nh}	除含有 D_n 外还有通过 n 个 2 次轴的水平对称面	D_{2h}, D_{3h}, D_{4h}, D_{6h}	4
D_{nd}	d表示在D_n中还有一个平分两个 2 次轴夹角的对称面	D_{2d}, D_{3d}	2
S_n	n 次象转轴	S_4, S_6	2
T	四个 3 次轴和三个 2次轴	T	1
T_h	h 意义同前	T_h	1
T_d	d 意义同前	T_d	1
O	三个4次轴，六个2次轴，四个3次轴	O, O_h	2

同，但S_4却不能用C_n加上 i 或σ来表示。

综上所述，独立的对称操作有以下八种：C_1，C_2，C_3，C_4，C_6，i，σ，S_4。

（二）晶体的宏观对称类型

晶体的宏观对称性是用上述八种基本对称操作的组合来描述的，每一种组合表示晶体的一种对称类型，称为点群，可以证明，晶体的点群只有32种，列在表1.1中，其特点是每一种点群中所有对称元素有一个公共点，在全部对称操作过程中这一点保持不动，故称点群．从宏观上看，晶体是有限的，所以描述晶体宏观对称性的点群不能包含平移对称的操作，因为平移后就不能保证自身重合。但从微观上看，晶体是无限的，为了描述晶体结构的对称性，应加上平移对称操作，这样便可得到230种对称类型，称为空间群。

（三）晶系和14种布拉菲晶胞

晶体的32种宏观对称类型可以分成七类，每一类中包含若干种点群，它们具有某些共同的对称元素。这七类对称类型称为七个晶系：立方晶系，六方晶系，四方晶系，三方晶系，正交晶系，单斜晶系，三斜晶系。反映每一晶系对称特点的晶胞的形状也不同，每一晶系按其晶胞的面心或体心是否含有格点又可分为几种不同的类型。例如立方晶系的晶胞可分为简单立方，体心立方和面心立方三种。七个晶系共有14种类型的晶胞，称为布拉菲晶胞，其形状和名称如图1.17所示。在表1.2中列出七个晶系的特征。

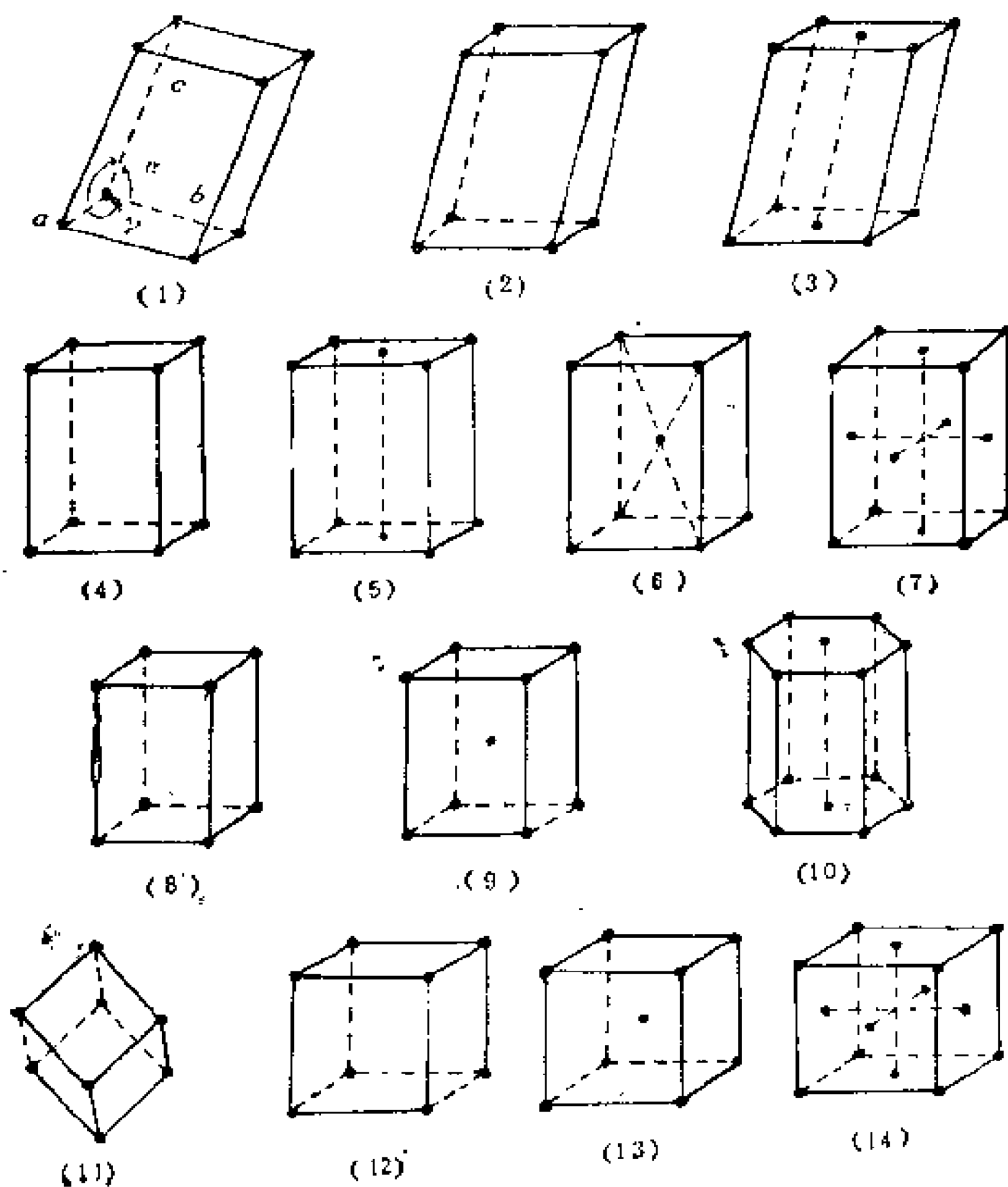


图1.17　14种布拉菲晶胞

(1) 简单三斜；(2) 简单单斜；(3) 底心单斜；(4) 简单正交；(5) 底心正交；(6) 体心正交；(7) 面心正交；(8) 简单四方；(9) 体心四方；(10) 六方；(11) 三方；(12) 简单立方；(13) 体心立方；(14) 面心立方。

表1·2　七个晶系的特征

晶系	晶胞的特征	基本的对称元素
立方	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	有四个3次轴
六方	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90°, \gamma=120°$	有一个6次轴
四方	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	有一个4次轴
三方	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma\neq 90°$	有一个3次轴
正交	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	有三个互相垂直的2次轴 或二个互相垂直的对称面
单斜	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90°,\ \beta>90°$	有一个2次轴或一个对称面
三斜	$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma$	既无对称轴也无对称面

1.5 倒格子

本节介绍倒格子概念，它在分析与晶格周期性有关的各种问题中起着重要作用。

（一）倒格子的定义

设晶格的基矢为 $\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$，由下式定义另一格子的基矢 $\boldsymbol{b}_1$，$\boldsymbol{b}_2$，$\boldsymbol{b}_3$，

$$\boldsymbol{a}_i \cdot \boldsymbol{b}_j = 2\pi\delta_{ij} = \begin{cases} 2\pi & i=j \\ 0 & i\neq j \end{cases} \tag{1.6}$$

i，$j=1$，2，3

这两个格子互为正、倒格子，若称基矢为 $\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$ 的格子为正格子，则基矢为 $\boldsymbol{b}_1$，$\boldsymbol{b}_2$，$\boldsymbol{b}_3$ 的格子就是倒格子，反之亦然。由定义式（1.6）看出，倒格子的每一基矢与正格子的两个基矢正交，例如 $\boldsymbol{b}_1 \perp \boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{b}_1 \perp \boldsymbol{a}_3$。这样，$\boldsymbol{b}_1$就可以表示为

$$\boldsymbol{b}_1 = C\ \boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3 \tag{1.7}$$

C为比例系数 利用式（1.6）即得

$$C\ \boldsymbol{a}_1 \cdot (\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3) = 2\pi \tag{1.8}$$

注意到 $\boldsymbol{a}_1 \cdot (\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3) = v$ 为正格子原胞的体积，于是有

$$\begin{aligned} \boldsymbol{b}_1 &= \frac{2\pi}{v}\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3 \\ \boldsymbol{b}_2 &= \frac{2\pi}{v}\boldsymbol{a}_3 \times \boldsymbol{a}_1 \\ \boldsymbol{b}_3 &= \frac{2\pi}{v}\boldsymbol{a}_1 \times \boldsymbol{a}_2 \end{aligned} \tag{1.9}$$

满足式（1.9）的$\boldsymbol{b}_i$必定满足式（1.6），这两种表示是等价的。

以$\boldsymbol{b}_1$，$\boldsymbol{b}_2$，$\boldsymbol{b}_3$为基矢所确定的倒格子中，任一倒格点的位置矢量（简称倒格矢）$\boldsymbol{G}$可以表示为

$$\boldsymbol{G}=h_1\boldsymbol{b}_1+h_2\boldsymbol{b}_2+h_3\boldsymbol{b}_3 \tag{1.10}$$

$$h_1,\ h_2,\ h_3=\text{整数}$$

现在每个晶体结构有两个格子同它相联系，一是正格子，由平移矢量$\boldsymbol{R}$决定，另一个是倒格子，由倒格矢$\boldsymbol{G}$决定。$\boldsymbol{R}$具有（长度）量纲，而$\boldsymbol{G}$则具有(长度)$^{-1}$的量纲，由$\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$和$\boldsymbol{b}_1$，$\boldsymbol{b}_2$，$\boldsymbol{b}_3$所确定的正格子和倒格子空间中，长度的量纲互为倒数。

（二）正格子与倒格子之间的关系

根据倒格子的定义，很容易证明它与正格子有如下一些关系。

（1）倒格子原胞体积为

$$v^*=\boldsymbol{b}_1\cdot(\boldsymbol{b}_2\times\boldsymbol{b}_3) \tag{1.11}$$

将$\boldsymbol{b}_i$的表示式（1.9）代入上式並利用矢量的向量积公式

$$\boldsymbol{A}\times(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{C})=(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{C})\boldsymbol{B}-(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B})\boldsymbol{C} \tag{1.12}$$

则得到倒格子与正格子原胞体积的关系为

$$v^*=\frac{(2\pi)^3}{v} \tag{1.13}$$

（2）倒格矢$\boldsymbol{G}=h_1\boldsymbol{b}_1+h_2\boldsymbol{b}_2+h_3\boldsymbol{b}_3$与正格子中密勒指数为（$h_1\quad h_2\quad h_3$）的晶面族正交。

因为晶面族（$h_1\ h_2\ h_3$）中最靠近原点的晶面ABC在

基矢 $\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$ 上截距分别为$\boldsymbol{a}_1/h_1$，$\boldsymbol{a}_2/h_2$，$\boldsymbol{a}_3/h_3$，如图1.18所示，于是

$$\boldsymbol{CA}=\boldsymbol{OA}-\boldsymbol{OC}=\frac{\boldsymbol{a}_1}{h_1}-\frac{\boldsymbol{a}_3}{h_3}$$

$$\boldsymbol{CB}=\boldsymbol{OB}-\boldsymbol{OC}=\frac{\boldsymbol{a}_2}{h_2}-\frac{\boldsymbol{a}_3}{h_3}$$

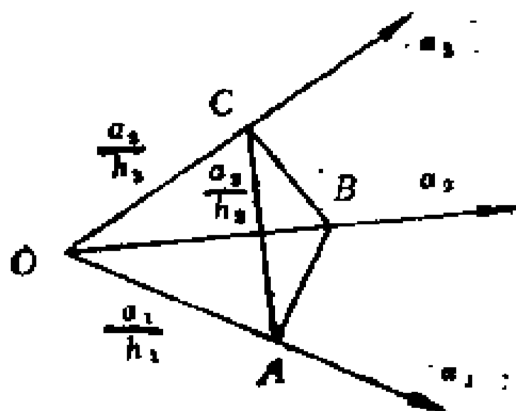


图1.18　晶面族（h_1 h_2 h_3）中ABC面的截距

很容易证明 $\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{CA}=0$ 以及$\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{CB}=0$，因为 $\boldsymbol{CA}$和$\boldsymbol{CB}$ 都在ABC面上，所以$\boldsymbol{G}$与晶面族（h_1 h_2 h_3）正交。

（3）倒格矢$\boldsymbol{G}$的长度等于晶面族（h_1 h_2 h_3）的面间距倒数的2π倍。

参看图1.18，晶面族（h_1 h_2 h_3）的面间距就是原点到ABC面的距离，G垂直于ABC面，于是面间距d为

$$d=\boldsymbol{OA}\cdot\frac{\boldsymbol{G}}{G}=\frac{2\pi}{G} \tag{1.14}$$

可见，如果知道$\boldsymbol{G}$就知道了晶面族(h_1 h_2 h_3)的法线方向和面间距，这一族晶面就完全确定了。利用晶面族与倒格点的对应关系，在处理问题时是很方便的。

（三）晶格周期函数的付里叶展开

由于晶格的周期性，晶体中某一点的物理性质亦具有晶格周期性。设晶格中任一点 $\boldsymbol{r}$ 的某物理量$V(\boldsymbol{r})$，则有

$$V(\boldsymbol{r})=V(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}) \tag{1.15}$$

$\boldsymbol{R}$为晶格平移矢量，这个等式表示在原胞任一点 $\boldsymbol{r}$ 处的物理性质与另一原胞中相应点的物理性质相同。这种具有晶格周期性的周期函数 $V(\boldsymbol{r})$，利用倒格矢可以很方便地作付里叶展开。

若将 $\boldsymbol{r}$ 写为

$$\boldsymbol{r}=\xi_1\boldsymbol{a}_1+\xi_2\boldsymbol{a}_2+\xi_3\boldsymbol{a}_3 \tag{1.16}$$

则$V(\boldsymbol{r})$可看成是 ξ_1，ξ_2，ξ_3 的周期为 1 的周期函数，可展为付里叶级数

$$V(\xi_1,\xi_2,\xi_3)=\sum_{h_1}\sum_{h_2}\sum_{h_3}V_{h_1h_2h_3}e^{i2\pi(h_1\xi_1+h_2\xi_2+h_3\xi_3)} \tag{1.17}$$

其中$V_{h_1h_2h_3}$为展开系数，h_1，h_2，h_3 为整数。利用正、倒格子矢基的关系，可将上式写为非常简单的形式

$$V(\boldsymbol{r})=\sum_{G}V_G\,e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{1.18}$$

上式的求和是对所有倒格矢进行的。注意到任一倒格矢 $\boldsymbol{G}$与任一晶格平移矢量 $\boldsymbol{R}$的标量积都等于2π的整数倍，即

$$\begin{aligned}\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{R}&=2\pi\ (h_1n_1+h_2n_2+h_3n_3)\\&=2\pi\times\text{整数}\end{aligned} \tag{1.19}$$

所以

$$V(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R})=\sum_{G} V_{G} e^{i\boldsymbol{G}\cdot(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R})}$$

$$=\sum_{G} V_{G} e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}}=V(\boldsymbol{r}) \tag{1.20}$$

说明表示成式（1.18）形式的$V(\boldsymbol{r})$的确具有晶格的周期性。

1.6 布里渊区

在倒格子中，以某一倒格点为原点，作所有倒格矢$\boldsymbol{G}$的垂直平分面，这些平面把倒易空间分割成许多包围原点的多面体，其中离原点最近的多面体称为第一布里渊区，离原点次近的多面体与第一布里渊区的表面所围成的区域称为第二布里渊区，其余类推，可得第三、第四，…布里渊区。布里渊区的界面是某一倒格矢$\boldsymbol{G}$的垂直平分面，界面的方程式可以写为

$$\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{G}=\frac{1}{2}G^{2} \tag{1.21}$$

$\boldsymbol{R}$是倒易空间中的矢量，满足上式的$\boldsymbol{R}$的端点均落在$\boldsymbol{G}$的垂直平分面上，只要给定$\boldsymbol{G}$由上式就可以确定相应的布里渊区界面。

显然，第一布里渊区就是倒格子的威格纳-赛兹原胞，它的形状是围绕原点中心对称的。可以证明，每个布里渊区的各个部分都是以原点为中心对称分布的，经过平移适当的倒格矢$\boldsymbol{G}$后可以使一个布里渊区与另一个布里渊区重合，亦即每个布里渊区的体积都相同，且等于倒格子原胞的体积。

（一）二维正方格子的布里渊区

二维正方格子的基矢为

$$\boldsymbol{a}_1 = a\boldsymbol{i}\ ,\ \ \boldsymbol{a}_2 = a\boldsymbol{j} \qquad (1.22)$$

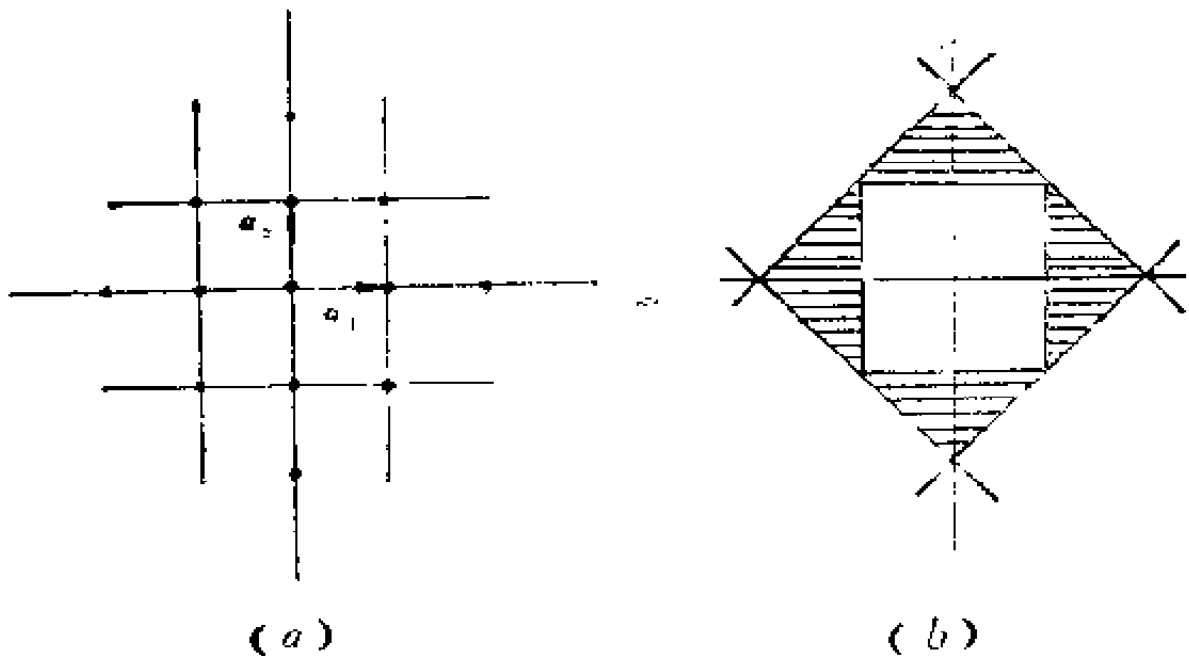
a为晶格常数，$\boldsymbol{i}$，$\boldsymbol{j}$为x，y轴的单位矢量，倒格子基矢为

$$\boldsymbol{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\boldsymbol{i}\ ,\ \ \boldsymbol{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\boldsymbol{j} \qquad (1.23)$$

倒格矢为

$$\mathbf{G} = \frac{2\pi}{a}\ (n_1\boldsymbol{i} + n_2\boldsymbol{j}) \qquad (1.24)$$

n_1，n_2为整数。可见二维正方格子的倒格子亦为二维正方格子。



（a）　　　　　　（b）

图1.19　二维正方格子的布里渊区

令$\boldsymbol{k} = k_x\boldsymbol{i} + k_y\boldsymbol{j}$，代入式（1.21）得到布里渊区的界面方程为

$$n_1k_1 + n_2k_2 = \frac{\pi}{a}\ (n_1^2 + n_2^2) \tag{1.25}$$

对应于四个离原点最近的倒格点，$n_1 = \pm 1$，$n_2 = 0$，$n_1 = 0$，$n_2 = \pm 1$，由上式得到四条垂直平分线

$$k_x = \pm\frac{\pi}{a},\ k_y \pm \frac{\pi}{a} \tag{1.26}$$

它们所围成的封闭区域就是第一布里渊区，再由离原点次近的四个点，$n_1 = \pm 1$，$n_2 = \pm 1$，得到另外四条垂直平分线

$$\pm k_x \pm k_y = \frac{2\pi}{a} \tag{1.27}$$

它们与第一布里渊区边界围成的封闭区域就是第二布里渊区。在图1.19中我们画出二维正方格子的前两个布里渊区，不难看出，从原点出发穿过一个分界面后进入的区域为第二布里渊区，穿过（$n-1$）个分界面后进入的区域为第 n 个布里渊区。

（二）简单立方晶格的第一布里渊区

简单立方晶格的基矢为

$$\boldsymbol{a}_1 = a\boldsymbol{i},\ \boldsymbol{a}_2 = a\boldsymbol{j},\ \boldsymbol{a}_3 = a\boldsymbol{k} \tag{1.28}$$

其倒格子基矢和倒格矢分别为

$$\boldsymbol{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\boldsymbol{i},\quad \boldsymbol{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\boldsymbol{j},\quad \boldsymbol{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\boldsymbol{k} \tag{1.29}$$

$$\boldsymbol{G} = \frac{2\pi}{a}\ (n_1\boldsymbol{i} + n_2\boldsymbol{j} + n_2\boldsymbol{k}) \tag{1.30}$$

n_1，n_2，n_3为整数。可见倒格子亦为简单立方格子，离原点最近的倒格点共有六个，作原点到这六个倒格点联线的垂直平分面，它们围成一正方形就是简单立方晶格的第一布里渊

区。

（三）面心立方晶格的第一布里渊区

面心立方晶格的基矢由式（1.4）给出，代入式（1.9）可求出其倒格子基矢为

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{b}_1 &= \frac{2\pi}{a}(-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}) \\
\boldsymbol{b}_2 &= \frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}) \\
\boldsymbol{b}_3 &= \frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k})
\end{aligned}
\tag{1.31}
$$

与体心立方晶格的基矢式（1.3）比较立刻看出，两者的差别只是以因子$2\pi/a$代替了式（1.3）中的因子$a/2$，所以格点的分布情况相似，也就是说，面心立方晶格的倒格子是体心立方格子。以某一倒格点为原点，共有八个最近的倒格点，可以作出八个垂直平分面，围成一八面体，但它的六个顶角却被对应于六个次近倒格点的垂直平分面截去，于是第一布里渊区的形状为一截角八面体，如图1.20所示。图中还标出用

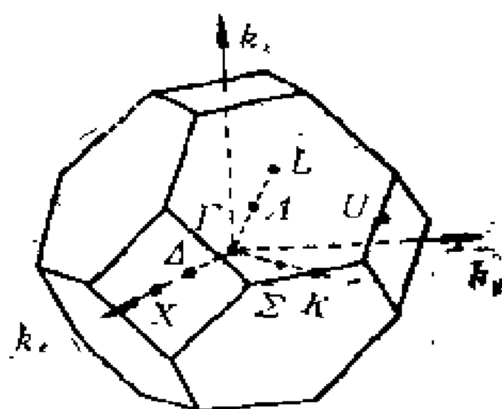


图1.20 面心立方晶格的第一布里渊区

来表示对称轴和对称点位置的常用符号，布里渊区中心用Γ来表示，Δ表示〈100〉轴，Λ表示〈111〉轴，Σ表示〈110〉轴。X，L，K分别表示〈100〉，〈111〉，〈110〉轴与布里渊区边界的交点，其坐标分别是

$$X: \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0)$$

$$L: \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

$$K: \frac{2\pi}{a}\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right)$$

U表示六边形和四边形两类分界面的交线上的中点，其坐标为

$$U: \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{4}, 1, \frac{1}{4}\right)$$

（四）体心立方晶格的第一布里渊区

同样可以证明，体心立方晶格的倒格子为面心立方格子，体心立方与面心立方是互为正，倒格子。离原点最近的倒格点共有12个，作相应这12个倒格点的垂直平分面，它们围成的12面体就是体心立方晶格的第一布里渊区，如图1.21所示。图中符号L，Δ，Λ，Σ的意义同前，H，P，N分别为Δ轴，Λ轴和Σ轴与区域界面的交点，其坐标分别为

$$H: \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0)$$

$$P: \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

$$N: \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$$

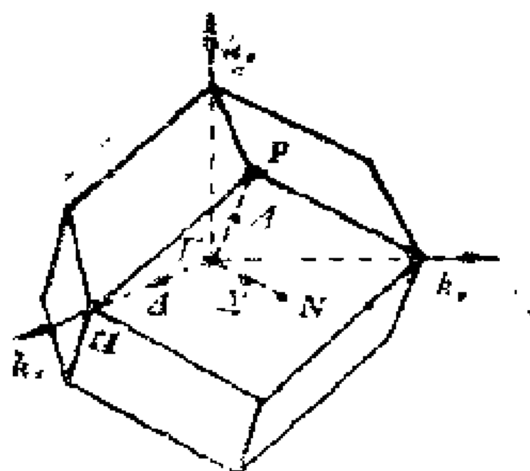


图1.21 体心立方晶格的第一布里渊区

上面介绍了立方晶系三种布拉菲晶格的第一布里渊区，至于第二、第三布里渊区，其形状比较复杂，但在应用上第一布里渊区是特别重要的。必须指出，因为倒格子基矢是根据正格子基矢来定义的，所以布里渊区的形状完全取决于晶体的布拉菲晶格，不管晶体由哪些原子组成，只要其布拉菲格子相同，其布里渊区的形状就相同。

1.7 晶体X射线衍射

X射线衍射是研究晶体结构的最重要的方法，下面简要介绍X射线衍射的基本原理及有关的基本概念。

（一）布喇格定律

1913年布喇格就X射线通过晶体所发生的衍射现象提出一个简单的解释，他假定晶体可以分为许多不同取向的晶面

族，各晶面对入射的X射线作镜面反射，当来自平行晶面的反射发生相长干涉时便产生一个加强的反射束。考虑面间距

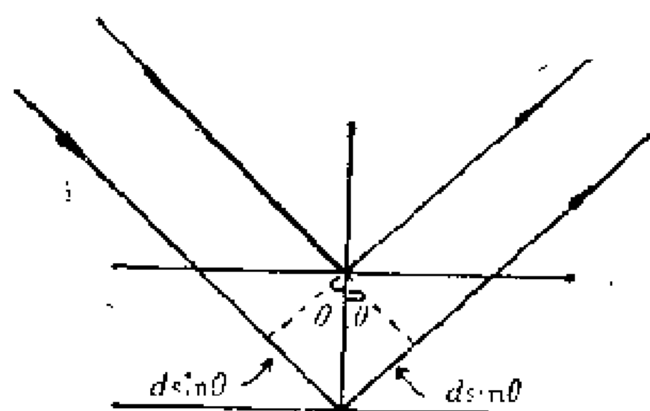


图1.22　布喇格反射

为d的一族晶面，如图1.22所示，被相邻晶面反射的X射线的程差为$2d\sin\theta$，当程差等于X射线波长λ的整数倍时，即

$$2d\sin\theta = n\lambda,\quad n = \text{整数} \qquad (1.32)$$

相邻平面的反射线互相加强，这就是著名的布喇格定律。

布喇格定律只是晶格周期性的结果，不涉及晶面中原子的排列方式，条件（1.32）中与晶体结构有关的量只是面间距d，它的数量级为10^{-8}cm，用X射线可以满足式（1.32）的要求，但不能利用可见光。

（二）劳厄方程

劳厄把晶体对X射线的衍射归结为晶体内每个原子对X射线的散射，当所有原子的散射发生相长干涉时便产生最大的衍射，没有划分晶面也没有作镜面反射的假定。为了导出晶体的衍射条件，首先考虑两个原子，相距为$\boldsymbol{R}$，如图1.23所示。图中$\boldsymbol{k}_0$表示入射波的波矢，与波长的关系为$k_0 = 2\pi/\lambda$，$\boldsymbol{k}$表示散射波的波矢。假定散射是弹性散射，$k_0 = k$，则从图

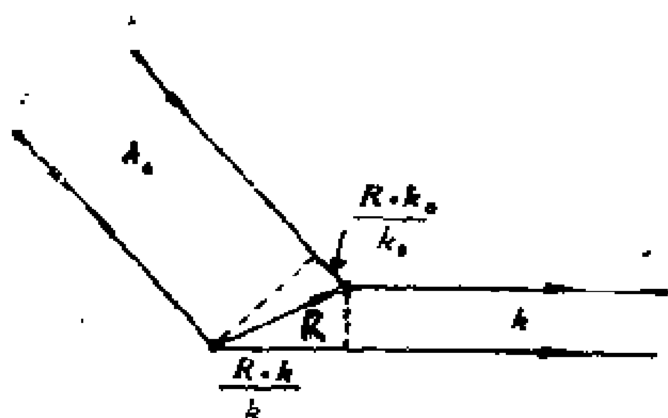


图1.23　两个原子散射X射线的程差

中看出，程差为

$$R \cdot \frac{(k-k_0)}{k_0}$$

所以散射波相长干涉的条件就是

$$\frac{1}{k_0} R \cdot (k-k_0) = m\lambda, \quad m = 整数 \tag{1.33}$$

或写为

$$R \cdot (k-k_0) = 2\pi m \tag{1.34}$$

对于单原子布拉菲晶格，任何原子均可用平移矢量 R 相联系，当所有 R 都满足上式时就得到整个晶体的衍射条件，这也可以表示为

$$e^{i(k-k_0) \cdot R} = 1 \tag{1.35}$$

注意到倒格矢 G 和 R 的关系式（1.19），不难看出，要满足上式只需

$$k - k_0 = G \tag{1.36}$$

即可。这就是在倒易空间中表示的晶体衍射条件，方程（1.

34）或（1.36）称为劳厄方程。

为了解释上述结果的意义，可以指出以下两点：

1. 由式（1.36）得

$$2\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{G}+G^2=0 \tag{1.37}$$

因为对任一个倒格矢G必同时有（$-\boldsymbol{G}$），上式也可以写成

$$2\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{G}=G^2 \tag{1.38}$$

G的一般形式为

$$\begin{aligned}\boldsymbol{G}&=n_1\boldsymbol{b}_1+n_2\boldsymbol{b}_2+n_3\boldsymbol{b}_3\\&=n\ (h_1\boldsymbol{b}_1+h_2\boldsymbol{b}_{12}+h_3\boldsymbol{b}_{13})\end{aligned}$$

整数（h_1 h_2 h_3）已没有公共因子，它表示正格子一族晶面的密勒指数，G垂直于这族晶面，而且$G=2\pi n/d$，d为该族晶面的面间距。令θ为$\boldsymbol{k}_0$与晶面的交角，则从式（1.38）得到

$$2d\sin\theta=n\lambda \tag{1.39}$$

这恰好是布喇格条件，但现在是从劳厄方程得到的，说明两者完全等价。布喇格关于镜面反射的假定等同于X射线被每一晶面上所有原子散射的相长干涉。

2. 公式（1.38）恰好是布里渊区的界面方程，这就是说，凡是波矢从原点出发其端点落在布里渊区界面上的X射线，都满足衍射条件，而且衍射束是在$\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}$的方向上，这对于分析波在晶体中的传播是很重要的。

（三）原子散射因子

晶体对X射线的衍射取决于晶体内每个原子的散射，而原子的散射又归结为原子内各电子的散射。如图1.24所示，

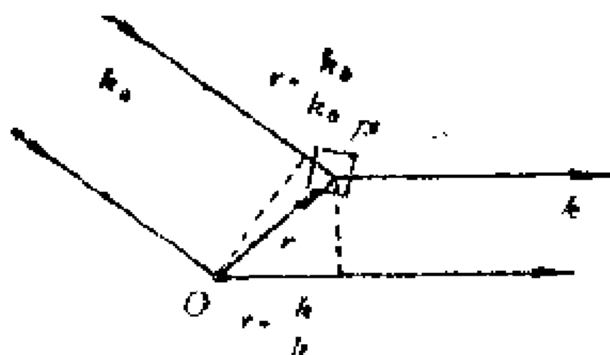


图1.24 原子内电子对x射线的散射

考虑一个原子，电子密度为$\rho(\boldsymbol{r})$，分布在原子核O的周围，则在O，P两点X射线的程差为

$$\boldsymbol{r}\cdot\left(\frac{\boldsymbol{k}}{k}\right)-\boldsymbol{r}\cdot\left(\frac{\boldsymbol{k}_0}{k_0}\right) \tag{1.40}$$

$\boldsymbol{k}_0$和$\boldsymbol{k}$分别是入射波和散射波的波矢，对于弹性散射，由于$k=k_0=\frac{\lambda}{2\pi}$，所以$O$，$P$两点散射波的位相差为

$$\Delta\phi=\frac{2\pi}{\lambda}\frac{1}{k}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot\boldsymbol{r}$$

$$=(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot\boldsymbol{r} \tag{1.41}$$

在$\boldsymbol{k}$方向散射波的振幅正比于

$$e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot\boldsymbol{r}}\rho(\boldsymbol{r})d\tau \tag{1.42}$$

则原子内所有电子在$\boldsymbol{k}$方向的散射波的总振幅就正比于

$$f=\int e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot\boldsymbol{r}}\rho(\boldsymbol{r})\,d\tau \tag{1.43}$$

f称为原子的散射因子，是原子散射能力的度量，其大小依赖于原子内电子的数目及分布。

（四）几何结构因子

现在考虑晶体中所有原子的总的散射。假定每个布拉菲格点代表S个不等价原子所组成的基元，这样每个原胞含有S个原子。用平移矢量 $\boldsymbol{R}_n$ 表示第 n 个原胞的位置，实际上就是指原胞中某一指定原子的位置矢量，$\boldsymbol{r}_j$表示原胞中第 j 个原子相对于这个指定原子的位置矢量，如图 1.25 所示。

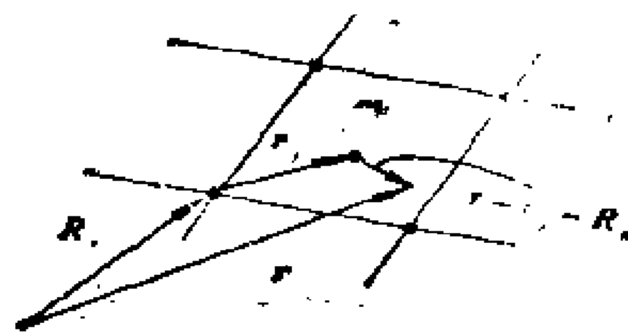


图1.25　$\boldsymbol{r}_j$与$\boldsymbol{R}_n$的关系

用$\rho_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{R}_n)$ 表示第 n 个原胞第 j 个原子的电子密度，则在 $\boldsymbol{r}$ 处晶体总的电子密度是所有原子贡献的总和，即

$$\rho(\boldsymbol{r})=\sum_{n=1}^{N}\sum_{j=1}^{s}\rho_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{R}_n) \tag{1.44}$$

其中N为原胞总数。依照式（1.43），晶体总的散射振幅正比于

$$\sum_{n=1}^{N}\sum_{j=1}^{s}\int\rho_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{R}_n)\,e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot\boldsymbol{r}}d\tau \tag{1.45}$$

$\boldsymbol{k}$应满足衍射条件（1.36），上式变为

$$\sum_{n=1}^{N}\sum_{j=1}^{s}\int\rho_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{R}_n)e^{iG\cdot\boldsymbol{r}}d\tau$$

$$=\sum_{n=1}^{N}\sum_{j=1}^{s}e^{i\boldsymbol{G}\cdot(\boldsymbol{r}_j+\boldsymbol{R}_n)}\int\rho_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{R}_n)e^{i\boldsymbol{G}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{R}_n)}d\tau$$

$$=N\sum_{j=1}^{s}e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}_j}\int\rho_j(\boldsymbol{r})e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}}d\tau$$

$$=N\sum_{j=1}^{s}f_j\,e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}_j}=N\,S(\boldsymbol{G}) \tag{1.46}$$

式中f_j为原胞中第j个原子的散射因子，而

$$S\ (\boldsymbol{G})=\sum_{j=1}^{s}f_je^{\ i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}_j} \tag{1.47}$$

称为几何结构因子。它反映原胞内各原子的几何分布对衍射强度的影响，因为衍射线的强度正比于振幅的绝对值平方，从而正比于$|S(\boldsymbol{G})|^2$。当$S(\boldsymbol{G})$为零时，布拉菲晶格所允许的衍射线消失。所以，如果已知原子的散射因子f_j，则从原胞中原子的排布就可以算出$S(\boldsymbol{G})$，进而决定衍射线加强或消失的规律。反之，从消失的衍射线可以有助于判断晶体的结构。

现以具有体心立方结构的金属钠为例，说明衍射消失的条件。既然正格子是体心立方，其倒格子是面心立方，只要满足衍射条件$\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0=\boldsymbol{G}$，则$\boldsymbol{G}$所代表的晶面族便产生布喇格反射。但分析X射线的衍射强度时需要考虑晶体的对称性，通常选择晶胞的三个棱边作为基矢，$\boldsymbol{a}_1=a\boldsymbol{i}$，$\boldsymbol{a}_2=a\boldsymbol{j}$，$\boldsymbol{a}_3=a\boldsymbol{k}$，把它看成是含有两个原子的原胞，这两个原子分别

位于原胞内 $r_1=0$ 和 $r_2=\frac{a}{2}(i+j+k)$ 处。换言之，把体心立方晶格看成是基元代表两个原子的简单立方格子。其倒格子亦为简单立方格子，倒格矢为

$$G=\frac{2\pi}{a}(n_1 i+n_2 j+n_3 k)$$

因为只有一类原子，故 $f_1=f_2=f$，由式（1.47）很容易算出结构因子为

$$S(G)=f(1+e^{iG\cdot r_2})$$

$$=\begin{cases}2f & n_1+n_2+n_3=偶数\\ 0 & n_1+n_2+n_3=奇数\end{cases} \tag{1.48}$$

于是，晶面指数n_1、n_2、n_3之和为奇数的布喇格反射消失，只能观察到 $n_1+n_2+n_3=$偶数的反射。虽然按照现在所选择的基矢，其倒格子为简单立方格子，但如果去掉$n_1+n_2+n_3=$奇数即没有布喇格反射与之相联系的那些倒格点，剩下$n_1+n_2+n_3=$偶数的倒格点正好构成面心立方格子，如图1.26所示。

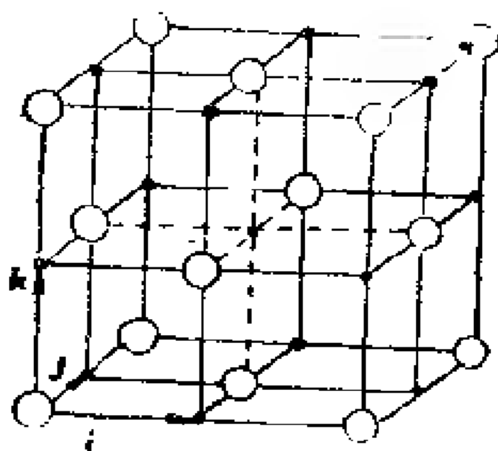


图1.26 一个简单立方格子去掉$n_1+n_2+n_3=$奇数的点（·）后剩下$n_1+n_2+n_3=$偶数的点（o）组成面心立方格子

习　　题

1.1 试证六方密积结构中$c/a=1.633$。

1.2 若基矢 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ 互相垂直，试求晶面族 $(h\ k\ l)$ 的面间距。

1.3 若在体心立方晶胞的每个面中心处加一个同类原子，试说明这种晶体的原胞应如何选择？每原胞含有几个原子？

1.4 试求面心立方结构的（111）和（110）面的原子面密度。

1.5 二维矩形格子基矢为$\boldsymbol{a}=a\boldsymbol{i}$，$\boldsymbol{a}=b\boldsymbol{j}$，$b>a$，试画出第一、二、三布里渊区。

1.6 六方密积结构的原胞基矢为

$$\boldsymbol{a}_1=\frac{a}{2}\boldsymbol{i}+\frac{\sqrt{3}}{2}a\boldsymbol{j}$$

$$\boldsymbol{a}_2=-\frac{a}{2}\boldsymbol{i}+\frac{\sqrt{3}}{2}a\boldsymbol{j}$$

$$\boldsymbol{a}_3=c\boldsymbol{k}$$

試求倒格子基矢並画出第一布里渊区。

1.7 求金刚石的结构因子並讨论衍射消失的条件。

第二章　晶体的结合

原子、离子或分子以怎样的相互作用结合成晶体的？它们如何决定着晶体的结构以及晶体的物理、化学性质？这是一个非常基本的问题，本章将从原子结构出发对晶体中原子相互作用的物理本质作初步分析。

2.1　晶体结合的类型

根据原子间相互作用的性质，晶体可以分为以下五种基本类型。

（一）离子晶体

离子晶体是由正、负离子所组成，依靠离子之间的静电相互作用结合成晶体。最典型的离子晶体是碱金属元素和卤族元素之间形成的化合物，它们的晶体结构也比较简单，分别属于两种典型的结构——NaCl 或 CsCl 结构。在 NaCl 晶体中，是以 Na^+ 和 Cl^- 为单元靠离子间的静电库仑作用相结合。晶体中正、负离子相间排列，每一种离子都是以异性离子为最近邻，总的库仑作用的效果是吸引的。同时，由于 Na^+和Cl^- 离子上都具有满电子壳层结构，当两个离子相互接近电子云发生重叠时，因泡利不相容原理，在它们之间将产生强的排斥作用，整个晶体正是依靠这种排斥作用和库仑吸引作用相平衡而结合成稳定的结构。

因为离子具有满壳层结构，其电子云是球对称的，所以离子间的相互作用没有方向性，结合成配位数较高的结构。由于结合力强，一般离子晶体的熔点较高，硬度较大，电子不容易脱离开离子，离子也不容易离开格点位置，所以导电性很弱，只是在高温下离子才可以离开正常的格点位置并参与导电。

（二）共价晶体

以共价键相结合的晶体称为共价晶体，氢分子是靠共价键结合的典型分子，两个氢原子各有一个未成对的1s电子，结合成分子时，电子云互相交叠，集中在两核之间为两个原子所共有，其自旋反平行取向，形成共价键。共价键的主要特征是“饱和性”和“方向性”。

共价键的饱和性是指一个电子与另一电子配对以后就不能再与第三个电子成对，两个氢原子只能构成 H_2 分子而不能再与第三个H原子构成H_3分子。在同一原子中自旋相反的两个电子也不能与其他原子的电子配对形成共价键。所以，如果价电子壳层不到半满，则所有价电子都可以对外形成共价键；如果价电子壳层超过半满，则必有部分自旋相反的电子，这时能够形成共价键的电子数目必少于价电子数。

共价键的方向性是指只在某一特定方向上形成共价键。共价键的强弱决定于电子云的交叠程度，总是在可能的范围内按电子云密度最大的方向成键。

金刚石是最典型的共价晶体。碳原子基态的电子结构为$1s^22s^22p^2$，只有两个未成对的电子，对外只能形成两个共价键，但如果把一个2s 电子激发至2p轨道变为 $2s^12p^3$，则有4个未成对电子可以形成 4 个共价键。虽然2s电子激发到2p使

得体系的能量增加，但由于可以形成更多更强的共价键，体系反而处于更稳定的状态。这样，碳原子可以是4价的，处于激发态的4个价电子并不简单地就是原来的s电子和三个p电子，s和p态的能量比较接近，它们的状态应由$2s$和三个$2p$态波函数的组合来描述，这种重新组合的轨道称为杂化轨道，用符号sp^3表示。每个杂化轨道现在都含有s和p的成分，可以证明，这4个sp^3杂化轨道的电子云分别集中在四面体中心与四个顶角之间，键间的夹角为109°28′，如图2.1所示。碳原子正是以sp^3杂化而成键，形成金刚石。半导体元素Si和Ge也是4价元素，亦形成金刚石结构。

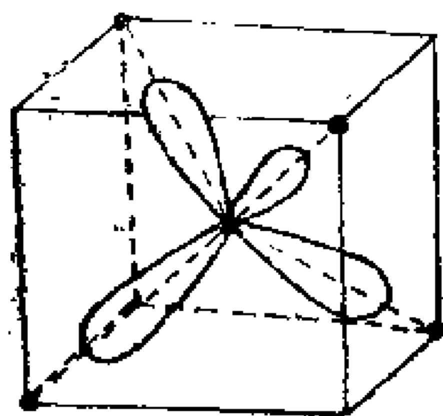


图2.1　碳原子的sp^3杂化轨道

由于共价键的饱和性和方向性，结合很强，晶体有很高的熔点和很高的硬度。金刚石是目前所知道的最硬的晶体。因为价电子定域在共价键上，这类晶体的导电性很弱，一般属于绝缘体或半导体。

（三）金属

根据金属的良好的导电和导热性能，通常认为构成金属的原子其价电子不再束缚在原子上，可以在整个晶体内自由运动形成所谓“传导”电子，而带正电的离子实则排列在晶

格格点位置上。晶体的结合靠电子与离子实之间的吸引，当吸引作用与电子之间以及离子之间的排斥作用达到平衡时，就形成稳定的晶体。这种结合的特点是对原子排列没有特殊要求，原则上是一种体积效应，原子排列愈紧密，体系愈稳定，所以金属一般都排成配位数较高的密积结构。

（四）分子晶体

惰性元素以及 H_2，O_2，CH_4 等气体在低温下形成的晶体属于分子晶体，晶体中的原子或分子靠范德瓦尔斯力相结合。这种相互作用的物理原因是不难了解的。例如，考虑两个相距为 r 的惰性原子，其电子云的分布是球对称的。这样两个电中性的原子之间便没有固有电偶极矩的相互作用，但由于电子绕核运动，还存在瞬时电偶极矩，正是由于这种瞬时电偶极矩的感应作用导致两原子之间的吸引。

设原子 a 的瞬时电偶极矩为 p_a，则在距原子 r 处所产生的电场正比于 p_a/r^3（这里假定 r 比原子半径大得多），在原子 b 上所产生的感应电偶极矩 p_b 显然正比于这个电场，即

$$p_b = \alpha \frac{p_a}{r^3} \tag{2.1}$$

α 为原子的极化率。因此，这两个原子的相互作用能 u 就可以表示为

$$u \propto -\frac{p_a p_b}{r^3} = -\alpha \frac{p_a^2}{r^6} \tag{2.2}$$

虽然瞬时电偶极矩的时间平均值为零，但上式出现 p_a^2，故平均值不为零，可见在两个中性原子间也会产生一定的平均吸引作用，其相互作用势能与距离的 6 次方成反比，更精确的理论也得出同样的结论。

这种范德瓦尔斯力又称为伦敦力或色散力，它的存在不依赖于两个原子的电子云的任何交叠，是一种弱的相互作

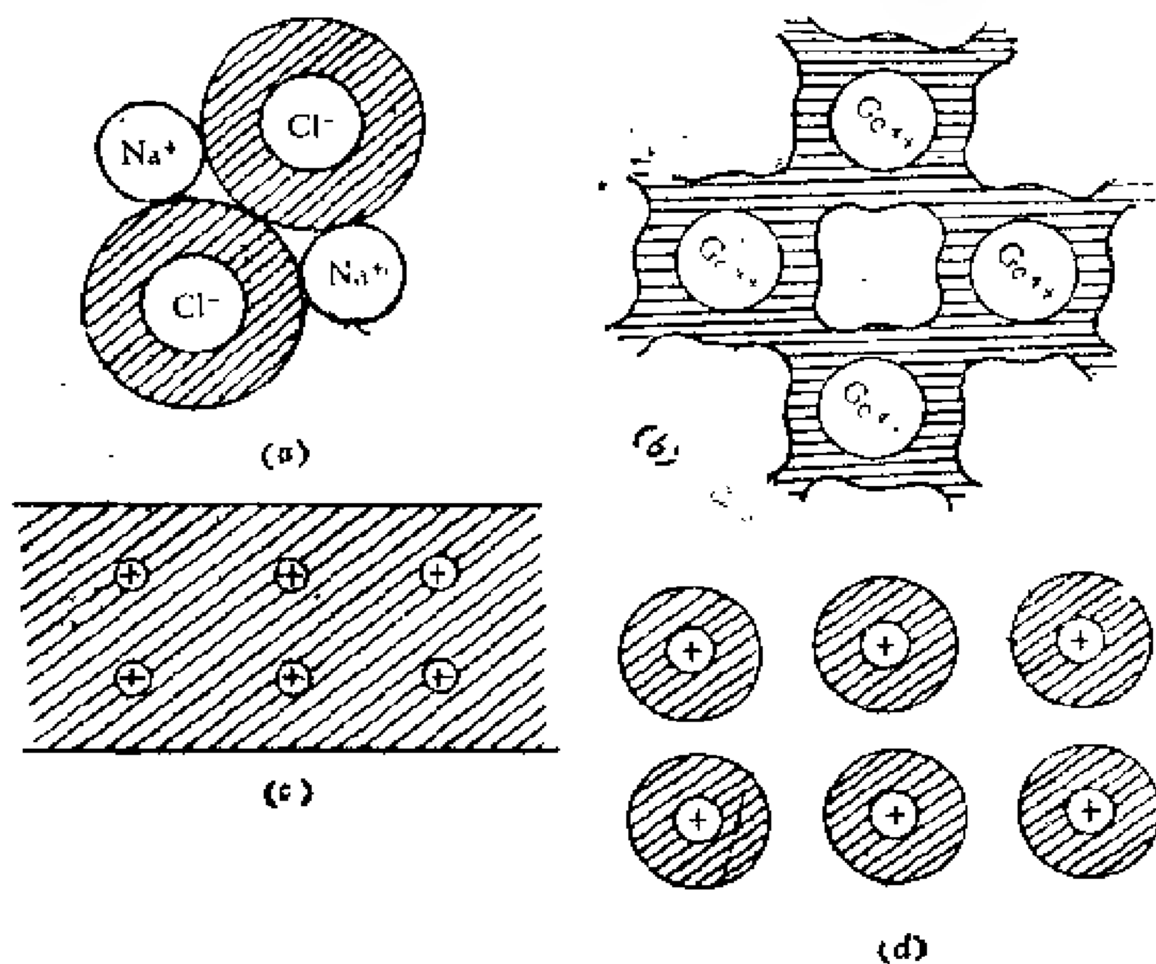


图2.2 四种晶体的价电子分布示意图

用。在结合成分子晶体时，原子基本上保持原来的电子结构，这是与其他晶体不同的，而在离子晶体、共价晶体以及金属中原子的价电子状态都发生了根本性的变化。图2.2是这四种晶体中价电子分布的二维示意图。

（五）氢键晶体

由于氢原子具有某些特殊性质，其第一离化能比较大难以形成离子键，同时氢原子核也比其他原子的离子实小得

多，当它唯一的价电子与另一原子形成共价键后原子核便暴露出来了，容易受到第二个原子的作用，所以氢原子在晶体的结合中可能起特殊作用。现在知道，在某些条件下一个氢原子可以受到两个原子的吸引，在这两个原子之间形成所谓氢键。

冰是一种氢键晶体，水分子 H_2O 之间主要靠氢键相结合，氢不但与一个氧原子形成共价键而且还和另一水分子中的氧相吸引，但后者结合较弱。冰有许多相，图 2.3 是冰的一种结构，图中圆圈表示氧原子，黑点表示氢原子。

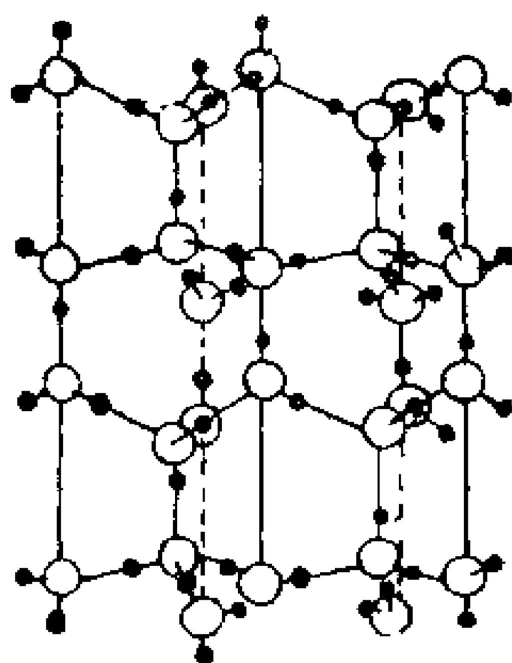


图2.3 冰中的氢键结合

以上简略地介绍了五种典型的晶体结合类型，在实际晶体中原子间的相互作用比较复杂，往往多种键同时存在。例如，石墨虽和金刚石一样同由碳原子组成，但碳原子的四个价电子的成键方式与金刚石不同，其中三个价电子组成 sp^2 杂化轨道，分别与相邻的三个碳原子形成三个共价键，它们都

在同一平面内互成120°，使碳原子形成六角平面网状结构。此外，每个碳原子还有一个$2p_z$电子，它不属于某一个共价键，平面层上的所有$2p_z$电子互相重叠而形成金属键。这样，由sp^2共价键结成的平面网上还叠加上一个金属键，$2p_z$电子在网层上可以自由移动使石墨具有良好的导电性，网层之间则通过范德瓦尔斯力相结合。石墨的结构如图2.4所示，其中共价键、金属键和范德瓦尔斯键共存。

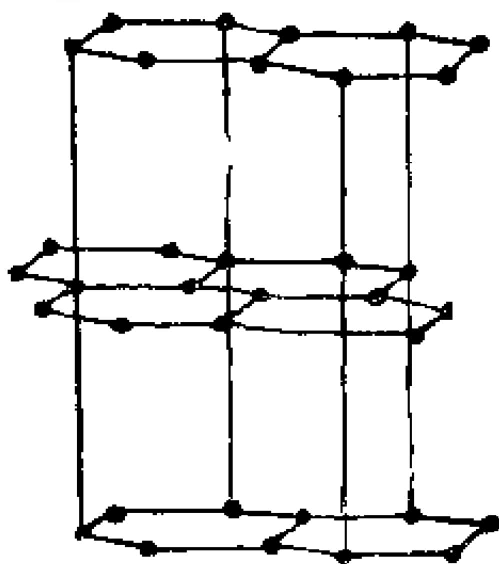


图2.4　石墨的结构

晶体结合的性质决定于组成晶体的原子结构，在晶体中以什么结合形式为主又决定于原子束缚电子能力的强弱。为了比较不同原子束缚电子的能力，通常引用原子的负电性来表示，它的定义为

$$负电性 = 系数（电离能 + 亲和能）$$

电离能是使原子失去一个电子所必需的能量，亲和能则是一个原子捕获一个电子成为负离子所放出的能量，负电性表示一个原子得失电子的难易程度，一般规律是，在周期表中同一

族元素的负电性由上至下逐渐减小，而在同一周期内元素的负电性由左至右逐渐增大。周期表左边的碱金属元素负电性最低，最容易失去电子，它们单独组成晶体时价电子容易脱离原子成为传导电子。周期表右边的元素负电性很高，它们捕获电子的能力很强，所以周期表中左右两端负电性差别很大的元素化合很容易形成离子晶体。随着元素之间负电性差别的减小，离子性的结合便逐渐过渡为共价结合，例如从碱卤化合物到Ⅲ—Ⅴ族化合物就十分明显地表现出这种趋向。

2.2 结合能

从能量的角度看，原子结合成晶体时，晶体的总能量应当比原子在自由状态下的总能量低，晶体才是稳定的。晶体的总能量与自由原子的总能量之差定义为晶体的结合能，即

$$E_b = E - E_a \tag{2.3}$$

其中E是绝对零度时晶体的总能量，E_a为组成晶体的自由原子的总能量。结合能的符号表示自由原子能否结合成稳定的晶体（按上式定义它应当是负的），其数值$|E_b|$就是把晶体分离为自由原子所需要的能量。结合能大的晶体，原子间的结合比较强。表2.1列出了各元素晶体的结合能的数值，可以看出，靠弱的范德瓦尔斯键结合的惰性元素晶体，其结合能要比结合力强的共价晶体C，Si，Ge等小得多。此外，过渡金属的结合能一般比简单金属大，其中未满的d电子包着重要的作用。

计算结合能的关键是计算晶体的总能量，想要从量子力学出发进行比较准确的计算，必需处理比较复杂的多体问

表2.1 元素晶体的结合能（eV/原子）*

Li 1.63	Be 3.32											B 5.77	C 7.37	N 4.92	O 2.60	F 0.84	Ne 0.020
Na 1.11	Mg 1.51											Al 3.39	Si 4.63	P 3.43	S 2.85	Cl 1.40	Ar 0.080
K 0.93	Ca 1.84	Sc 3.90	Ti 4.85	V 5.31	Cr 4.10	Mn 2.92	Fe 4.28	Co 4.39	Ni 4.44	Cu 3.49	Zn 1.35	Ga 2.81	Ge 3.85	As 2.96	Se 2.25	Br 1.22	Kr 0.116
Rb 0.85	Sr 1.72	Y 4.37	Zr 6.25	Nb 7.57	Mo 6.82	Tc 6.85	Ru 6.74	Rh 5.75	Pd 3.89	Ag 2.59	Cd 1.16	In 2.52	Sn 3.14	Sb 2.75	Te 2.23	I 1.11	Xe 0.16
Cs 0.80	Ba 1.90		Hf 6.44	Ta 8.10	W 8.90	Re 8.03	Os 8.17	Ir 6.94	Pt 5.84	Au 3.81	Hg 0.67	Tl 1.88	Pb 2.03	Bi 2.18	Po 1.50	At	Rn 0.202
Fr	Ra 1.66																

La 4.47	Ce 4.32	Pr 3.70	Nd 3.40	Pm	Sm 2.14	Eu 1.86	Gd 4.14	Tb 4.05	Dy 3.04	Ho 3.14	Er 3.29	Tm 2.42	Yb 1.60	Lu 4.43
Ac 4.25	Th 6.20	Pa	U 5.55	Np	Pu 3.60	Am 2.73	Cm 3.86	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

* 本表数据取自C·kittel著，固体物理导论，科学出版，1979

题，显然是比较困难的。但是，如果能够对晶体采用某种简化模型，那么用比较简单的方法往往得到比较好的结果，通常把晶体总的相互作用能看成是原子对间的相互作用能之和，若晶体中两原子间的相互作用能为 $u(r_{ij})$，其中 r_{ij} 是第 i 和第 j 原子间的距离，则由 N 个原子所组成的晶体的总相互作用能为

$$U=\frac{1}{2}\sum_{i}^{N}\sum_{j(\neq i)}^{N}u(r_{ij}) \tag{2.4}$$

式中因子 1/2 是由于 $u(r_{ij})=u(r_{ji})$ 为避免重复计算而引入的。由于 N 很大，可以忽略晶体表面层原子与晶体内原子的差别，上式可以简化为

$$U=\frac{1}{2}N\sum_{j(\neq i)}^{N}u(r_{ij})=\frac{1}{2}Nu_i \tag{2.5}$$

式中 u_i 表示晶体中任一原子与其余所有原子的相互作用能之和。由式（2.5）得到的 U 最后可以表示为相邻原子间矩 r 的函数 $U(r)$，也可以表示为晶体体积 V 的函数 $U(V)$。

当原子结合成稳定的晶体时，$U(r)$ 应为极小，由极小条件

$$\left.\frac{\partial U(r)}{\partial r}\right|_{r=r_0}=0 \tag{2.6}$$

可以求出 r 的平衡值 r_0，由此可以计算平衡时的晶格常数和晶胞体积。按照结合能的定义，$U(r_0)$ 就是晶体的结合能。已知 $U(r)$ 还可以算出其它的物理量，例如晶体的体积弹性模量。因为晶体的压缩系数为

$$k=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{2.7}$$

P为压强，利用 P与U的关系

$$P=-\frac{\partial U}{\partial V} \tag{2.8}$$

得到体积弹性模量为

$$K=\frac{1}{k}=\left(V\cdot\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{V_0} \tag{2.9}$$

其中V_0为平衡时晶体的体积，所以由U可以求出K。

要求出$U(r)$ 关键是找出原子间的相互作用能 $u(r)$，不同的晶体 $u(r)$ 的具体形式不同，但它随原子间距 r 的变化关系却有共同的特征。这是因为原子间的相互作用必定有

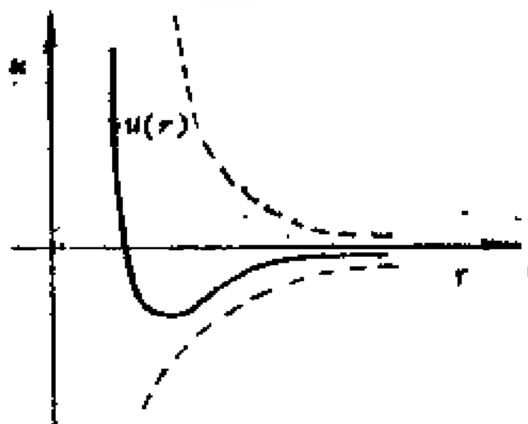


图2.5　$u(r)$ 随r的变化

吸引和排斥两种作用，前者在远距离是主要的，后者在近距离是主要的，在某一距离下两者达到平衡，图2.5表示 $u(r)$ 随变 r 化的一般关系。

计算晶体的结合能是一个非常复杂的问题，在固体物理学发展的早期阶段，人们试图针对不同类型的晶体引入简化模型，写出原子间相互作用能 $u(r)$ 的具体形式，然后计算结合能、晶格常数、弹性模量等。但只是对于离子晶体和分子晶体得到比较满意的结果，这是因为在这两类晶体中离

子或分子的电子状态没有发生明显的畸变，基本上保持孤立离子或分子的状态。至于共价晶体和金属，由于价电子的状态发生了很大的变化，利用简单的模型和经典的处理方法难以描述晶体内部各种复杂的相互作用，需要应用量子理论。在以下两节中，我们仅就离子晶体和分子晶体的结合能作进一步的讨论。

2.3 离子晶体的结合能

为简单起见，考虑典型的离子晶体NaCl。由于 Na^+和 Cl^- 都具有满电子壳层结构，电子云是球对称分布的，当离子之间相距较远时可以看成是点电荷，离子间的库仑作用能为

$$\pm\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (2.10)$$

ε_0为真空电容率，e为电子电荷，r为离子间距，同号离子取正号而异号离子取负号。前面已指出，当两个离子的电子云有明显交叠时便出现很强的排斥作用，通常用以下形式的势能函数

$$\frac{b}{r^n} \quad 或\ \lambda e^{-r/\rho} \qquad (2.11)$$

来描述这种排斥作用，式中的 b，n 和 λ，ρ为待定参数，需要用实验数据来确定。前一种函数形式比较简单便于运算，但一般认为指数函数形式更为准确，我们采用第一种函数形式，于是晶体中第 i 和第 j 离子间的相互作用能表示为

$$u(r_{ij}) = \pm\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n} \qquad (2.12)$$

代入式（2.5）就得到晶体总的相互作用能

$$=\frac{1}{2}N\sum_{j(\neq i)}^{N}\left(\pm\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}+\frac{b}{r_{ij}^n}\right) \quad (2.13)$$

在上式中我们取第 i 个离子作为参考离子，N为正、负离子的总数。

设最近邻离子间的距离为r，则第j离子距参考离子的距离可以表示为$r_{ij}=a_j r$，a_j可以由晶体的结构决定。这样，式（2.13）就变成

$$U=-\frac{1}{2}N\left[\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\sum_{j(\neq i)}^{N}\left(\pm\frac{1}{a_j}\right)-\frac{1}{r^n}\sum_{j(\neq i)}^{N}\frac{b}{a_j^n}\right] \quad (2.14)$$

现在括号中的±号的意义和式（2.13）正好相反，同号离子取负号，异号离子取正号。

令

$$\sum_{j(\neq i)}^{N}\frac{b}{a_j^n}=B \quad (2.15)$$

$$\sum_{j(\neq i)}^{N}\left(\pm\frac{1}{a_j}\right)=\alpha \quad (2.16)$$

则式（2.14）可以写为非常简单的形式

$$U=-\frac{N}{2}\left(\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}-\frac{B}{r^n}\right) \quad (2.17)$$

α称为马德隆常数，由晶体结构决定，B和n则要用实验数据来确定。

（一）马德隆常数的计算

根据 α的定义（2.16），将求和号逐项写出，虽然有正

项和负项，但逐项相加收敛很慢，曾经发展了几种有效的方法来计算α的值，为了具体了解α的计算，下面介绍一种比较简单而且直观的方法。

设想把晶体分为许多大的晶胞，平均每个晶胞所含的正、负离子数目相同，整个晶胞保持电中性，取晶胞中心的

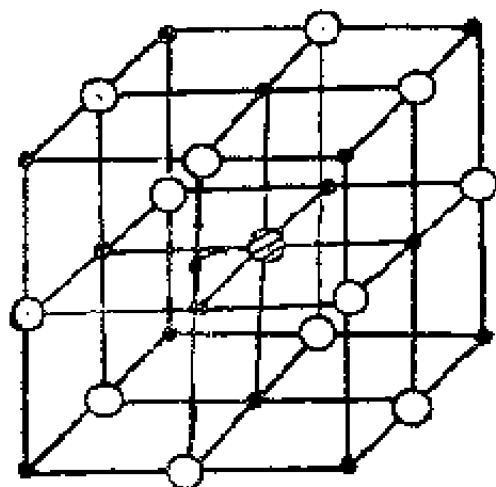


图2.6 NaCl晶胞（◎为参考离子）

离子为参考离子，它与其余离子的库仑作用可以分解为晶胞内离子对它的作用以及其它晶胞的离子的作用。如果晶胞取得足够大以致其它晶胞离参考离子比较远，由于晶胞整体是电中性的所以对参考离子的作用实际上非常弱，只考虑本晶胞内各离子的作用就可以得到比较准确的结果。例如，取如图2.6所示的 NaCl 晶胞，以中心 Cl^- 离子为参考离子，它到其它离子的距离为

$$r_{ij}=r\ (n_1^2+n_2^2+n_3^2)^{1/2}=ra_j \qquad (2.18)$$

n_1，n_2，n_3为正、负整数，r 为最近邻离子的距离而

$$a_j=\ (n_1^2+n_2^2+n_3^2)^{1/2} \qquad (2.19)$$

从图2.6可以看出，离参考离子最近的有六个正离子，其a_j

都等子 1，但这六个离子每个只有 1/2 是属于这个晶胞的；同样，次近的负离子有12个，每个只有 1/4 属于这个晶胞，其a_j都等于$\sqrt{2}$；再次近的正离子共有 8 个，每个只有 1/8 属于该晶胞，其a_j都等于$\sqrt{3}$。于是

$$\alpha=\frac{6}{2}-\frac{12}{4\sqrt{2}}+\frac{8}{8\sqrt{3}}=1.457 \tag{2.20}$$

将晶胞取得再大一些，就会得到另一结果，当晶胞取得足够大时，得到稳定的精确值$\alpha=1.747565$。

（二）B和n的确定

利用平衡条件

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r_0}=-\frac{N}{2}\left[\frac{-\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}+\frac{nB}{r^{n+1}}\right]_{r_0}=0 \tag{2.21}$$

解出

$$B=\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 n}r_0^{n-1} \tag{2.22}$$

r_0 是最近邻离子间的平衡距离，可以用 X 射线衍射方法测定，只要知道n，由上式即可算出B。

n 是描述离子间由于电子云重叠而产生的排斥作用的参数，显然与体积弹性模量有直接的联系。对于 NaCl 结构，$V=Nr^3$，体积弹性模量K可以写为

$$K=\frac{1}{9Nr_0}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r_0} \tag{2.23}$$

将式（2.17）代入上式并利用式（2.22）就得到

$$n=1+\frac{72\pi\varepsilon_0 r_0^4}{\alpha e^2}K \tag{2.24}$$

利用实验测得的K值就可以决定n。

（三）结合能

用平衡值 r_0 代入式（2.17）并利用式（2.22）就得到 NaCl 晶体的结合能

$$E_b = -\frac{N}{2}\left(1-\frac{1}{n}\right)\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0} \qquad (2.25)$$

现在 E_b 的绝对值仅表示将晶体分解为自由离子而不是自由原子所需要的能量。在表2.2中列出若干具有 NaCl 结构的离子晶体的结合能，其中 n 是由式(2.24)算出的，结合能的理论值是用公式（2.25）计算的，理论值与实验值符合得相当好。多数离子晶体的 n 值在 6 至 9 之间，表明离子间的排斥作用随距离的减小变化是很陡的。从式（2.25）还可以看出，排斥能只占库仑能的 $1/n$，对结合能的贡献主要来自库仑能。更精确的计算还应考虑离子间的范德瓦斯作用能。

2.4 分子晶体的结合能

为简单起见，只考虑由惰性原子所组成的最简单的分子晶体。前面已指出，原子间的范德瓦尔斯势能与原子间距离 r 的 6 次方成反比。当两个原子互相靠近时，由于电子云的重叠会产生排斥作用，假定排斥势能也用 r^{-n} 的形式来表示，考虑到随 r 的减小排斥势能应比吸引势能变化更快，n 应大于 6 。根据对实验数据的分析，发现取 $n=12$比较合适。这样，原子间的势能可以表示为

$$u(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \qquad (2.26)$$

A，B为经验参数。上式又可以写为下面的形式

表2.2 一些具有NaCl结构的离子晶体的结合能*

晶体	r_0(Å)	体积弹性模量 (10^{11}dyn/cm^2)	n	结合能 (RJ/mol)	
				理论	实验
LiF	2.01	6.71	5.88	-1005.7	-1011.7
LiCl	2.56	2.98	6.73	-806.9	-831.1
LiBr	2.75	2.38	7.06	-758.8	-794.9
LiI	3.00	1.72	7.24	-692.5	-740.7
NaF	2.31	4.65	6.90	-903.3	-897.3
NaCl	2.82	2.40	7.77	-752.8	-764.8
NaBr	2.99	1.99	8.09	-710.6	-728.7
NaI	3.24	1.51	8.46	-656.4	-682.8
KF	2.67	3.05	7.92	-794.9	-794.9
KCl	3.15	1.75	8.69	-680.5	-692.5
KBr	3.30	1.48	8.85	-734.9	-662.4
KI	3.53	1.17	9.13	-614.3	-626.3
RbF	2.82	2.62	8.40	-758.8	-758.8
RbCl	3.29	1.56	9.13	-662.4	-668.5
RbBr	3.43	1.30	9.00	-632.3	-638.4
RbI	3.67	1.05	9.49	-590.2	-608.2

* 数据取自M.P.Tosi, Solid State Physics, Vol 16 (1964)

$$u(r)=4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \quad (2.27)$$

其中 $\sigma=(B/A)^{1/6}$， $\varepsilon=A^2/4B$，这就是著名的林纳德-琼斯势。参数 σ 和 ε可以从惰性气体的实验数据定出，表2.3列出几种惰性气体的结果。

表2.3 几种惰性气体的林纳德-琼斯势参数

	Ne	Ar	Kr	Xe
ε(eV)	0.0031	0.0104	0.0140	0.0200
σ (Å)	2.74	3.40	3.65	3.98

设晶体中含有N 个原子，根据式（2.5）晶体总的相互作用能为

$$U=\frac{N}{2}\sum_{j(\neq i)}^{N}4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6}\right] \quad (2.28)$$

令r为最近邻原子间的距离，则 $r_{ij}=a_j r$，上式变为

$$U=2N\varepsilon\left[A_{12}\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}-A_6\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \quad (2.29)$$

$$A_{12}=\sum_{j(\neq i)}^{N}\frac{1}{a_j^{12}},\quad A_6=\sum_{j(\neq i)}^{N}\frac{1}{a_j^{6}}$$

A_6和A_{12}只与晶体结构有关，对于惰性元素的晶体来说，除He^3，He^4 外均属于面心立方结构，可以计算出

$A_{12}=12.13188$，$A_6=14.45392$。

利用平衡条件（2.6）可以求出平衡原子间距为

$$r_0 = \left(\frac{2A_{12}}{A_6}\right)^{1/6} \sigma = 1.09\sigma \tag{2.30}$$

将r_0代入式（2.29）就得到晶体的结合能

$$E_b = -N\frac{\varepsilon A_6^2}{2A_{12}} = -8.6\varepsilon N \tag{2.31}$$

同样可以算出平衡时晶体的体积弹性模量

$$K_0 = \frac{4\varepsilon}{\sigma^3} A_{12} \left(\frac{A_6}{A_{12}}\right)^{5/2} = \frac{75\varepsilon}{\sigma^3} \tag{2.32}$$

表2.4　几种惰性元素晶体的结合能

元　素	r_0 (Å)		E_b (eV/原子)		K_0 ($10^9 n/m^2$)	
	计算	实验	计　算	实　验	计　算	实　验
Ne	2.99	3.13	−0.027	−0.02	1.81	1.1
Ar	3.71	3.75	−0.089	−0.08	3.18	2.7
Kr	3.98	3.99	−0.120	−0.11	3.46	3.5
Xe	4.34	4.33	−0.172	−0.17	3.81	3.6

表 2.4 列出固体 Ne，Ar，Kr，Xe 的结合能的计算值与实验值，两者符合得相当好。

习　　题

2.1 试证明一维NaCl晶体的马德隆常数为$\alpha=2\ln 2$

2.2 若离子间的排斥势用$\lambda e^{-r/\rho}$来表示，只考虑最近邻离子间的排斥作用，试导出离子晶体结合能的表达式，并讨论参数 λ 和 ρ 应如何决定。

2.3 试以r/σ为横坐标，$u(r)/4\varepsilon$ 为纵坐标作图画出林纳德-琼斯势的曲线，并说明参数 ε 和σ的意义。

2.4 如果 NaCl 结构中离子的电荷增加一倍，晶体的结合能及离子间的平衡距离将发生多大的变化？

第三章 晶格振动

晶体中的原子、离子实际上并不静止在晶格平衡位置上，而是围绕平衡位置作微振动，称为晶格振动。它对于晶体的许多物理性质，如热平衡性质、输运性质、相变以及各种辐射与晶体的相互作用等，起着重要的作用。本章中，我们首先从最简单的一维晶格出发，阐述晶格振动的基本性质，然后推广至三维晶格，最后讨论晶体的热力学性质。

3.1 一维单原子晶格

考虑由 N 个相同的原子组成的一维晶格，如图3.1所示，相邻原子间的平衡距离为a，第 i 原子的平衡位置用x_i^0表示，它偏离平衡位置的位移用u_i表示，$x_i = x_i^0 + u_i$ 表示第 i 原子的瞬时位置。原子间的相互作用势能为ϕ (x_{ij})，

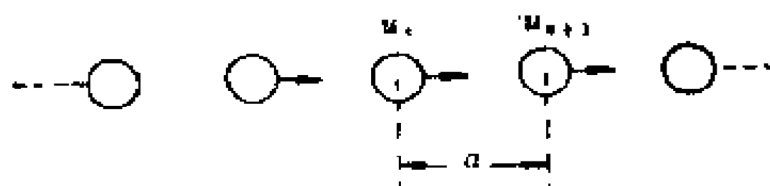


图3.1 一维单原子晶格

如果只考虑晶体中原子的二体相互作用，那么晶体总的相互作用能为

$$U = \frac{1}{2}\sum_{i \neq j}^{N} \phi(x_{ij}) \tag{3.1}$$

式中$x_{ij}=x_j-x_i=x_{ij}^0+u_{ij}$,是 i, j 原子的相对距离，$u_{ij}=u_j-u_i$是 i, j原子的相对位移。在温度不太高时，原子在平衡位置附近作微振动，相邻原子的相对位移要比其平衡距离小得多，可将ϕ展开为

$$\phi(x_{ij})=\phi(x_{ij}^0+u_{ij})$$
$$=\phi(x_{ij}^0)+\left(\frac{\partial\phi}{\partial x_{ij}}\right)_0 u_{ij}+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x_{ij}^2}\right)_0 u_{ij}^2+\cdots \tag{3.2}$$

于是

$$U=\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\phi(x_{ij}^0)+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\left(\frac{\partial\phi}{\partial x_{ij}}\right)_0 u_{ij}$$
$$+\frac{1}{4}\sum_{i\neq j}\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x_{ij}^2}\right)_0 u_{ij}^2+\cdots \tag{3.3}$$

其中第一项是所有原子均处在平衡位置上时的总相互作能，是U的极小值

$$U_0=\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\phi\ (x_{ij}^0) \tag{3.4}$$

第二项中含有因子

$$\sum_{j(\neq i)}\left(\frac{\partial\phi}{\partial x_{ij}}\right)_0$$

它的负值就是所有其它原子作用在 i 原子上的力，当所有原子都处在平衡位置上时，晶体中任一原子所受到的净作用力应为零，所以在式（3.3）中不存在位移的线性项。因此，

$$U=U_0+\frac{1}{4}\sum_{i\neq j}\beta_{ij}u_{ij}^2+\cdots \tag{3.5}$$

其中

$$\beta_{ij}=\beta_{ji}=\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x_{ij}^2}\right)_0 \tag{3.6}$$

称为力常数。

（一）简谐近似

若在U的展开式中只保留 u 的平方项而将高次方项略去，即

$$U = U_0 + \frac{1}{4}\sum_{i \neq j} \beta_{ij} u_{ji}^2 \tag{3.7}$$

这种近似称为简谐近似，则第 n 原子的运动方程式为

$$\begin{aligned} m\frac{d^2 u_n}{dt^2} &= -\frac{\partial U}{\partial u_n} \\ &= -\frac{1}{4}\frac{\partial}{\partial u_n}\left(\sum_{i \neq j} \beta_{ij} u_{ji}^2\right) \\ &= \sum_i \beta_{in}(u_i - u_n) \end{aligned} \tag{3.8}$$

其中 m为原子的质量．如果只考虑最近邻原子的作用，在上式中只保留$i=n+1$和$i=n-1$两项，而且令$\beta_{n+1,n}=\beta_{n-1,n}=\beta$，则由上式得

$$m\frac{d^2 u_n}{dt^2} = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \tag{3.9}$$

（二）周期性边界条件

对于无限大的晶体，每个原子都有形如式（3.9）的运动方程，但实际晶体是有限大的，处在表面上的原子所受到的作用显然与内部原子不同，应有不同的运动方程式。由于原子间存在相互作用，各原子的运动不是互相独立而是互相耦合的，我们需要求解的是一组联立方程组，表面原子的特殊性使问题变得很复杂。考虑到实际晶体中原子数目 N 很

大，除了专门研究表面的性质外，一般说来，表面原子的特殊性不会对晶体的整体性质产生显著的影响。因此，需要引入一定的边界条件，常用的边界条件是所谓周期性边界条件，是波恩-卡曼提出的，又称为玻恩-卡曼边界条件。设想在有限晶体之外还有无穷多个完全相同的晶体，互相平行堆积充满整个空间，在各相同的晶体块内相应原子的运动情况应当相同。对于一维晶格，这个条件就表为为

$$u_1 = u_{N+1} \tag{3.10}$$

于是，晶体所有原子都可以用式（3.9）来描述它的运动，只要求它们的解满足边界条件（3.10）。

（三）色散关系

运动方程式（3.9）是很容易求解的，设试探解为

$$u_n = Ae^{-i(\omega t - naq)} \tag{3.11}$$

式中A为振幅，ω为圆频率，q为波矢，与波长的关系为 $q = 2\pi/\lambda$，naq 为第n个原子振动的位相。将式（3.11）代入式（3.9）可得到ω与q的关系为

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{m}(1 - \cos qa) \tag{3.12}$$

对于这些结果，可作以下几点说明：

1．由式（3.11）不难看出，当$na - ma = l\lambda$，l 为整数时，$u_n = u_m$，即第n和第m原子的位移相等。所以式(3.11)所描述的原子围绕平衡位置的振动是以行波的形式在晶体中传播，是晶体中原子的一种集体运动形式，这种波称为格波。

2. 格波的频率与波矢的关系称为色散关系，如图3.2所示。从式（3.12）看出，ω是q的周期函数，周期为$2\pi/a$。因此，可以把q限制在$-\frac{\pi}{a}\leqslant q<\frac{\pi}{a}$也就是第一布里

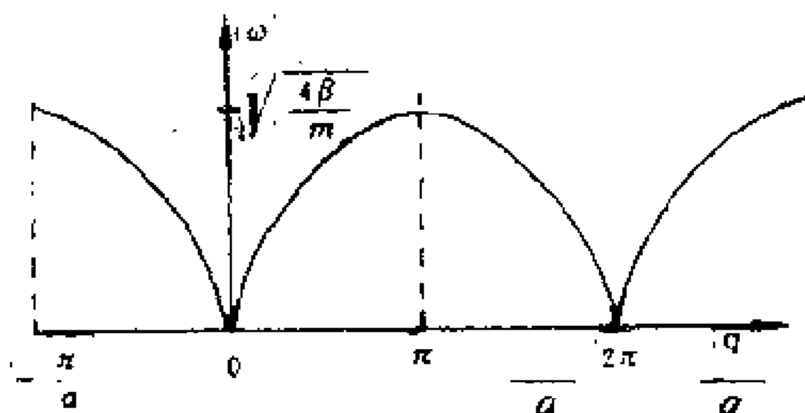


图3.2 一维单原子晶格色散关系

渊区的范围内，至于其它区域的情况只需把q平移某个倒格矢$G=2\pi l/a$（l=整数）而得到。当$q=\pm\pi/a$即恰好落在布里渊区边界上时，格波的群速度

$$U=\frac{d\omega}{dq}=a\sqrt{\frac{\beta}{m}}\cos\frac{1}{2}qa \qquad (3.13)$$

为零。

2. 原子的位移u_n应满足周期性边界条件（3.10），即要求

$$e^{iNaq}=1 \qquad (3.14)$$

所以波矢q的取值不是任意的，只能是

$$q=\frac{2\pi l}{Na} \qquad (3.15)$$

其中l为整数。由于ω（q）的周期性已把q限制在第一布里

渊区内，所以l也只能取$-N/2 \leqslant l < N/2$范围内的N个不同的值，得到N个不同的q，对应于N个独立的格波，或者说有N个独立的振动模式。

3. 从式（3.12）看出，若$\omega^2>0$，则ω可正可负，习惯上取$\omega>0$。反之，若$\omega^2<0$，则ω为虚数，由式(3.11)看到，这时晶体中各原子相对其平衡位置的位移将随时间的增加而无限增大，表明原来的晶格是不稳定的。因此，晶格的稳定性要求$\omega^2>0$，根据式（3.12），要求$\beta>0$。

3.2 一维双原子晶格

现在讨论一维双原子晶格的情形，假定晶体有N个原胞，每原胞有两个原子，质量分别为m_1和m_2，且$m_1>m_2$。如图3.3所示，质量为m_1的原子离开平衡位置的位移用u_{n-1}，u_n，u_{n+1}…表示，质量为m_2的原子离开平衡位置的

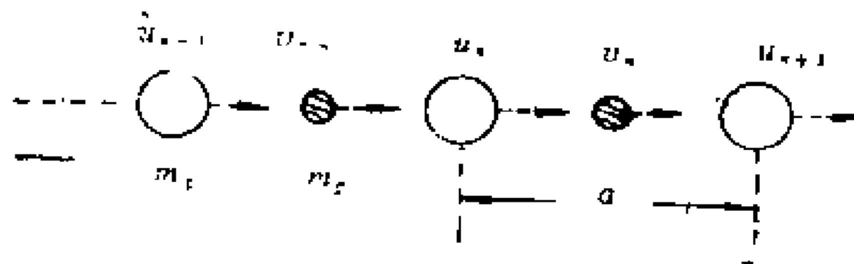


图3.3 一维双原子晶格

位移用v_{n-1}，v_n，v_{n+1}，…表示，相邻同类原子的平衡距离为a，如果只考虑最近邻原子的相互作用，假定力常数均为β，则类似于式（3.9），两类原子的运动方程式为

$$m_1\frac{d^2u_n}{dt^2}=\beta\left(v_n+v_{n-1}-2u_n\right)$$

$$m_2\frac{d^2v_n}{dt^2}=\beta\ (u_{n+1}+u_n-2v_n)\qquad(3.16)$$

设其解为

$$u_n=Ae^{i\ (naq-\omega t)}$$

$$v_n=Be^{i\ (naq-\omega t)}\qquad(3.17)$$

代入式（3.16）得到

$$-m_1\omega^2A=\beta\ (1+e^{-iqa})\ B-2\beta A$$

$$-m_2\omega^2B=\beta\ (1+e^{iqa})\ A-2\beta B\qquad(3.18)$$

振幅 A，B 有非零解的条件是上式系数行列式等于零，即要求，

$$\begin{vmatrix}2\beta-m_1\omega^2 & -\beta\ (1+e^{-iqa})\\ -\beta\ (1+e^{iqa}) & 2\beta-m_2{}^2\omega\end{vmatrix}=0\qquad(3.19)$$

由此解出

$$\omega^2=\frac{\beta}{m_1m_2}\Big[m_1+m_2\pm\ (m_1{}^2+m_2^2$$

$$+2m_1m_2\cos qa)^{1/2}\Big]\qquad(3.20)$$

与一维单原子晶格的情形不同，现在晶格振动的色散关系分为两支，高频支$\omega_+(q)$和低频支$\omega_-(q)$，对应于上式取正号和负号。色散关系为 $\omega_+(q)$ 的格波称为光学波，$\omega_-(q)$ 的格波称为声学波。

光学波与声学波色散关系如图3.4所示，都是q的周期函数。在布里渊区边界上（$q=\pm\frac{\pi}{a}$），ω_+出现极小，其值

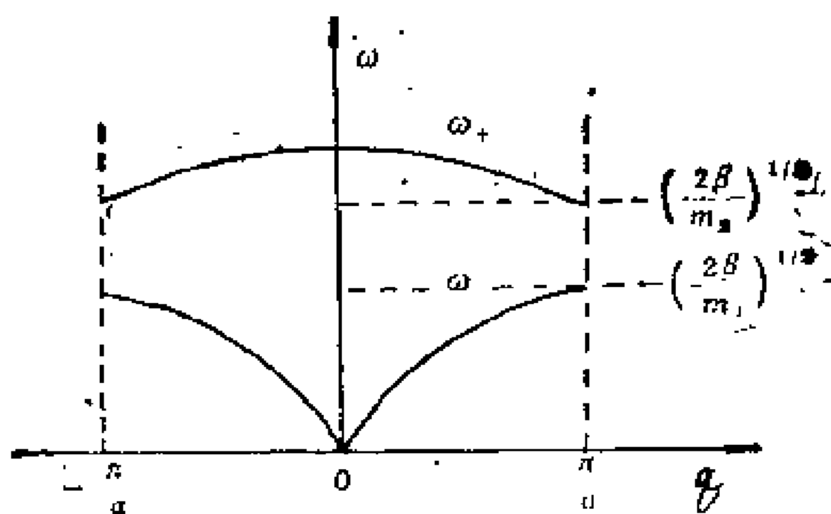


图3.4 一维双原子晶格振动的色散关系

为 $(2\beta/m_2)^{1/2}$，而 ω_- 出现极大，其值为 $(2\beta/m_1)^{1/2}$。因为$m_1>m_2$，这两支格波的频率范围互相没有重叠，出现频率禁区，禁区的宽度取决于β的大小及m_1与m_2之差。

由式（3.18）可求出相邻原子振动的振幅比（取实数部分），对于光学波为

$$\left(\frac{A}{B}\right)_+=\frac{\beta\ (1+\cos qa)}{2\beta-m_1\omega_+^2} \tag{3.21}$$

从图 3.4 看出，$\omega_+^2(q)>2\beta/m_1$，故上式分母为负，而分子是正的。所以

$$\left(\frac{A}{B}\right)_+<0 \tag{3.22}$$

相邻原子的振动方向相反，这是光学波振动的特点。在长波极限下（$q\to 0$），

$$\left(\frac{A}{B}\right)_+\approx-\frac{m_2}{m_1} \tag{3.23}$$

即长波光波学代表原胞中原子的相对振动，振动时原胞质心保持不动。在离子晶体中，正、负离子交替排列，如果相邻

异性离子的振动方向相反，则在振动时产生迅速变化的电偶极矩，可以和电磁波相互作用，必然影响晶体的光学性质，这是光学波命名的原因。

同样，对于声学波，

$$\left(\frac{A}{B}\right)_{-}=\frac{\beta(1+\cos qa)}{2\beta-m_1\omega_-^2} \tag{3.24}$$

因为ω_-^2（q）$<2\beta/m_1$，所以

$$\left(\frac{A}{B}\right)_{-}>0 \tag{3.25}$$

相邻原子振动方向相同。在长波极限下，

$$\left(\frac{A}{B}\right)_{-}\approx 1 \tag{3.26}$$

即长波声学波代表原胞质心的振动。当$qa\ll 1$，即波长比晶格常数大得多时，由式（3.20）得

$$\omega_-^2\approx\frac{\beta a q^2}{2(m_1+m_2)} \tag{3.27}$$

ω_-与q成正比，长波声学波类似于连续介质中传播的弹性波，这是声学波命名的原因。

根据周期性边界条件的要求，第一个原胞内各原子的振动情况应与第$N+1$原胞相应原子相同，即要求

$$u_1=u_{N+1},\quad v_1=v_{N+1} \tag{3.28}$$

将式（3.17）代入上式，可得出q的取值为

$$q=\frac{2\pi l}{Na} \tag{3.29}$$

l为整数。因为$\omega_\pm$（q）是q的周期函数，可将q限制在第一布里渊区内，

$$-\frac{\pi}{a}\leqslant q<\frac{\pi}{a} \tag{3.30}$$

所以 l 的取值度限制在

$$-\frac{N}{2}\leqslant l<\frac{N}{2} \tag{3.31}$$

的范围内，只能取N个不同的值。因此，每一支格波 ω_+ 或 ω_-都含有N个独立的振动模式，总共有 $2N$个独立的振动模式。在一维双原子晶格中，如限定原子的自由度为 1，则晶体的自由度数为 $2N$，独立的振动模式数就等于晶体的自由度数。

对于三维晶格也有同样的结论，如果晶体有N个原胞，每原胞有p 个原子，每原子有 3 个自由度，则总的自由度数为$3pN$，这就是独立的振动模式数。在这 $3pN$ 个独立的振动模式中，可分为$3p$支，每支有N个振动模式，其中 3 支是声学波，其余3（$p-1$）支是光学波。声学波描述原胞之间的相对运动，而光学波则描述原胞内各原子的相对运动。例如半导体 Ge，具有金刚石结构，每原胞有两个原子，$p=2$，共有 6 支格波，其中 3 支是声学波，3 支是光学波。图3.5是Ge 的色散关系，图中只给出波矢 q 沿〔1 0 0〕和〔1 1 1〕方向的情形，To 表示横光学波，Lo 表示纵光学波，Ta表示横声学波，La 表示纵声学波。在 3 支光学波和3支声学波中，各有一支纵波，原子振动方向与格波传播方向相同，两支横波，振动方向与格波传播方向垂直。沿〔1 0 0〕和〔1 1 1〕方向传播的两支横光学波和声学波是简并的，只看到一条色散曲线，如果 q 沿其它对称方向，简并就不一定出现。对于非立方晶系，沿任意方向传播的格波，不一定能够区分横波和纵波。

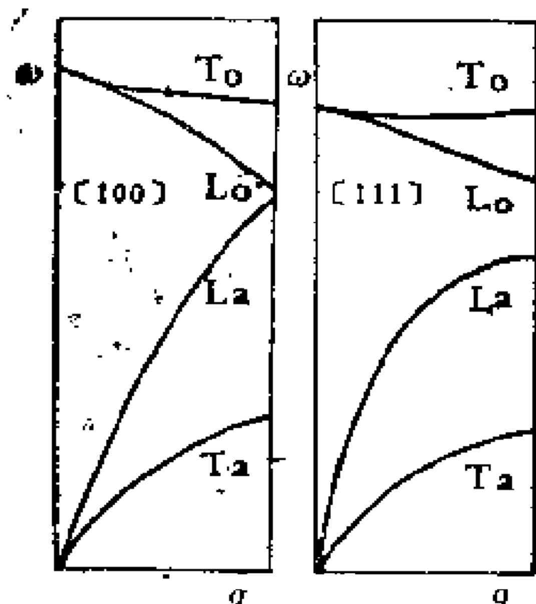


图3.5 Ge的晶格振动色散曲线

3.3 声　　子

为了简单起见，只讨论一维单原子晶格的情形，所得到的结论也适合于三维。在简谐近似下，只考虑最近邻原子的相互作用，晶格振动的总能量为

$$E=\frac{1}{2}m\sum_{n}\dot{u}_n^2+\frac{1}{2}\beta\sum_{n}\ (u_{n-1}-u_n)^2 \qquad (3.32)$$

原子的位移是运动方程(3.9)的解，共有 N 个独立的振动模式，在第 l 个模式中原子位移记为u_{nl}。由于式（3.9）是线性微分方程，所以其一般解应是N个u_{nl}的迭加，即

$$u_n=\sum_{l}A_le^{i\ (naq_l-\omega_lt)} \qquad (3.33)$$

其中　　$$\omega_l^2=\frac{2\beta}{m}\ (1-\cos q_la) \qquad (3.34)$$

$$q_l=\frac{2\pi l}{Na},\quad -\frac{N}{2}\leqslant l<\frac{N}{2} \tag{3.35}$$

为了消去总能量E中的交叉乘积项，引入以下变换，

$$Q_l=(Nm)^{1/2}A_l e^{-i\omega_l t} \tag{3.36}$$

于是式（3.33）变为

$$u_n=(Nm)^{-1/2}\sum_l Q_l e^{inaq_l} \tag{3.37}$$

为保证位移u_n是实数，要求$Q_l^*=Q_l$将上式代入式(3.32)中，经过适当的运算后得到

$$E=\sum_l\frac{1}{2}(\dot{Q}_l^2+\omega_l^2Q_l^2) \tag{3.38}$$

在计算中利用了关系式

$$\frac{1}{N}\sum_n e^{ina(q_l-q_{l'})}=\delta_{ll'}=\begin{cases}1 & (l=l')\\ 0 & (l\neq l')\end{cases} \tag{3.39}$$

在总能量E的表达式（3.38）中，对l求和共有N项，每一项都是我们熟悉的频率为ω_l的线性谐振子能量的形式，说明引入变换（3.36）后，晶格振动的总能量可以表示为N个独立简谐振子的能量之和，其中Q_l称为简正坐标。在这种意义下，N个相互作用着的原子体系的微振动和N个独立的谐振子是等效的。对于三维晶格也有同样的结论。

根据量子理论，振子的能量是量子化的，其本征值为

$$\varepsilon_l=\left(\frac{1}{2}+n_l\right)\hbar\omega_l,\quad n_l=0,\ 1,\ 2,\ \cdots \tag{3.40}$$

所以晶格振动的总能量为

$$E=\sum_l\left(\frac{1}{2}+n_l\right)\hbar\omega_l \tag{3.41}$$

每个振动模式的能量均以 $\hbar\omega_l$ 为单位，能量的增减只能是 $\hbar\omega_l$ 的整数倍，我们称这种晶格振动的"量子"为声子，其能量为 $\hbar\omega_l$，对于频率为 ω_l 的模式，从基态（能量为 $\frac{1}{2}\hbar\omega_l$）激发至能量为 $(\frac{1}{2}+n_l)\hbar\omega_l$ 的激发态，能量差为 $n_l\hbar\omega_l$，我们把这一过程看成是产生了 n_l 个频率为 ω_l 的声子，每个声子的能量为 $\hbar\omega_l$，或者说，在能级 $(\frac{1}{2}+n_l)\hbar\omega_l$ 上含有 n_l 个频率为 ω_l 的声子。

波矢 q 的方向代表格波的传播方向，引入声子概念后，它是声子的波矢，其方向代表声子的运动方向，$\hbar q$ 称为声子的准动量或晶体动量，这样命名的原因是因为：

1. 它不是真实的动量。例如可以设想在一维单原子晶格中只有一个波矢为 q 的声子，如果 $\hbar q$ 是真实的动量，那么晶体应具有动量 $\hbar q$ 。但晶体的动量为

$$P=\sum_n m\dot{u}_n$$

$$=-i\omega mAe^{-i\omega t}\sum_n e^{inaq} \qquad (3.42)$$

只有当 $q=0$ 时，才能有 $p\neq0$，这相当于整个晶体平移，但当 $q\neq0$ 时，$p=0$，说明 $\hbar q$ 不是真实动量。

2. 由于 $\omega(q)$ 是 q 的周期函数，q 和 $q+G$ 描述完全相同的振动状态，所以对某一格波而言，q 是不确定的，可以附加一个倒格矢 G，从而声子的准动量 $\hbar q$ 也是不确定的。但在研究光子、中子以及电子与声子的相互作用时，我们发现 $\hbar q$ 的确起着动量的作用。

声子在形式上类似于光子，光子的存在反映了电磁场的微粒属性，而声子则反映晶体中原子集体振动的能量量子化。和光子一样，声子也是玻色子，从式（3.41）看出，n可以取任意整数值，所以声子的数目不守恒，可以受激发而产生或被消灭。

3.4 离子晶体中光学波与电磁波的耦合

电磁波通过离子晶体时，将与晶体中的光学波发生耦合，在共振条件下，耦合最强，完全改变电磁波的传播特性。所谓共振条件，是指具有相同的频率和波长。一般离子晶体的光学波频率的量级约为 $10^{13}s^{-1}$，同样频率的电磁波的波长落在红外波段内，比之晶格常数要大得多。所以，能够对电磁波的传播特性产生明显影响的是波长很长或波矢很小的光学波。

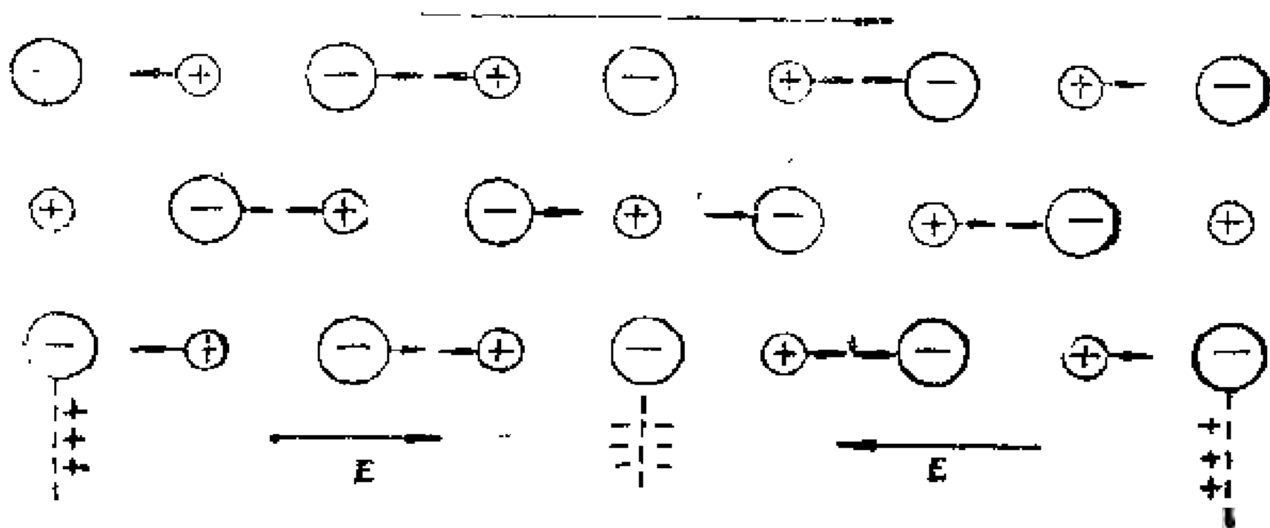
（一）长光学波的特点

长光学波是指波长比原子间距离大得多但比晶体的线度小的光学波。光学波描述原胞内各原子（或离子）的相对运动，当波长比较长时，两节面（位移为零的平面）之间相隔了许多个原子平面，整个晶体被这些节面分为许多薄层，如图3.6 所示。由于正、负离子的位移方向相反，在每个薄层内产生退极化电场 $\boldsymbol{E}$，整个晶体被分层极化，所以离子晶体中的光学波实际上是一种极化波。

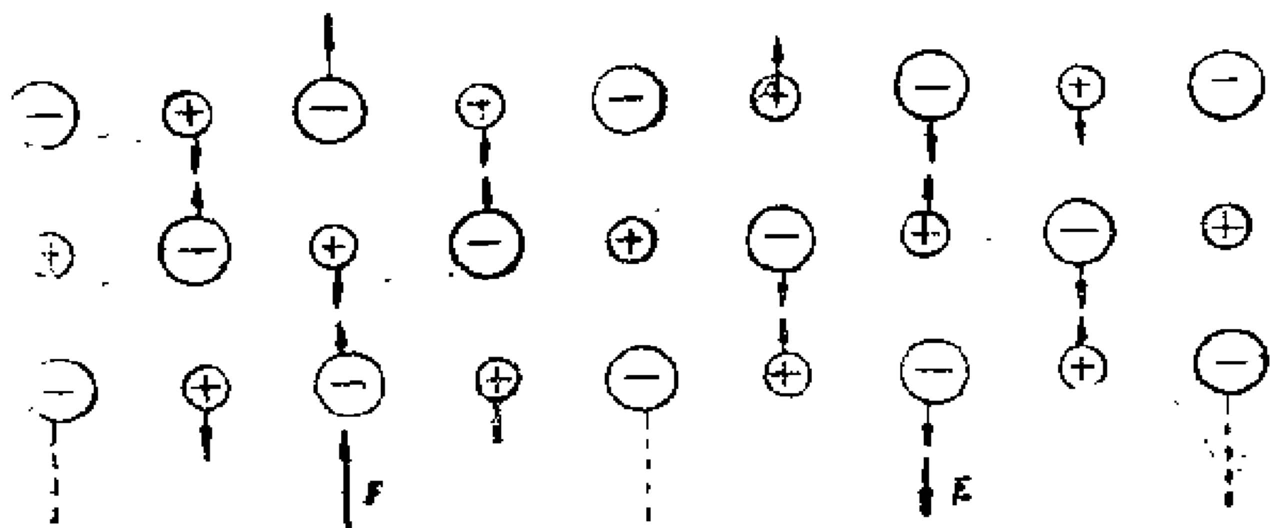
对于纵光学波（图3.6(a)），离子位移方向与波的传播方向平行，退极化电场E垂直于薄层，可以写为

$$\varepsilon_0 E = -P \tag{3.43}$$

P为晶体的极化强度，ε_0为真空电容率。E 的作用是使离子回到平衡位置，增强其恢复力，现在离子除受近邻离子的作用外，还受到E的作用。对于横光学波，（图3.6(b)），离



(a)



(b)

图3.6　长光学波振动的特点

(a) 纵波　(b) 横波　离子上的箭头表示运动方向

子位移方向与波的传播方向垂直，退极化电场平行于薄层。由于薄层的厚度比晶体的线度小得多，故 $\boldsymbol{E}=0$。因此，可以预料纵光学波的频率ω_L应大于横光学波的频率ω_T。

在各向同性的离子晶体中，光学波可以区分为纵波与横波，能与电磁波发生耦合的只是横光学波，纵光学波不与电磁波发生耦合。

（二）黄昆方程

当光学波的波长很长时，在上述宏观小的薄层内，可以近似认为正、负离子以相同的振幅与位相作相对运动，即正、负离子整体相对振动。令 $\boldsymbol{u}_+$ 和 $\boldsymbol{u}_-$ 表示正离子和负离子相对平衡位置的位移，引入

$$\boldsymbol{W}=(\mu n)^{1/2}(\boldsymbol{u}_+-\boldsymbol{u}_-) \qquad (3.44)$$

表示正、负离子的相对位移，式中 μ 为原胞的折合质量，n 为单位体积中的原胞数，μn是折合质量密度，这样$\frac{1}{2}(\dot{\boldsymbol{W}})^2$是正、负离子相对运动的动能密度，而位能密度可以写为

$$U=-\frac{1}{2}(b_{11}W^2+2b_{12}\boldsymbol{W}\cdot\boldsymbol{E}+b_{22}E^2) \quad (3.45)$$

其中 b_{11}，b_{12}，b_{22} 是三个待定参数，它们前面的系数是为了运算方便引入的。上式第一项表示简谐振动的位能，第二项表示振动与宏观电场$\boldsymbol{E}$的耦合能量，第三项是电场的能量，宏观电场$\boldsymbol{E}$等于外加电场与退极化电场之和。

利用式（3.45）可以得出

$$\ddot{\boldsymbol{W}}=-\frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{W}}=b_{11}\boldsymbol{W}+b_{12}\boldsymbol{E}$$

$$P = -\frac{\partial U}{\partial E} = b_{12}W + b_{22}E \tag{3.46}$$

第一个方程是离子的振动方程，其中第一项表示弹性恢复作用，第二项是电场的作用。第二个方程是极化方程，第一项是离子位移所引起的极化，第二项是电场引起的极化。这是描述长光学波与电磁波相互耦合的两个基本方程，是黄昆教授在50年代初期最先得到的，被称为黄昆方程。

（三）介电常数

晶体对光的折射率 $n = \varepsilon^{1/2}$，ε 是介电常数，所以晶体的光学性质可以通过 ε 来描述，而从方程（3.46）可以求出 ε。设W，E，P均含有时间因子 $e^{i\omega t}$，则由方程（3.46）解出

$$P = \left(b_{22} - \frac{b_{12}^2}{\omega^2 + b_{11}}\right) E \tag{3.47}$$

利用关系式

$$P = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) E \tag{3.48}$$

立刻得出介电常数ε为

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{1}{\varepsilon_0}\left(b_{22}^2 - \frac{b_{12}^2}{\omega^2 + b_{11}}\right) \tag{3.49}$$

ε 与频率ω有关，而且含有参数b_{11}，b_{12} 和b_{22}，它们可以通过可测量的量来表示。

我们注意到，当光波未与电磁波发生耦合时，横光学波不产生退极化电场，这时式（3.46）中的宏观电场为零，横光学波的振动方程为

$$\ddot{W} = b_{11}W = -\omega_T^2 W \tag{3.50}$$

$$b_{11} = -\omega_T^2 \tag{3.51}$$

对于纵光学波，$\varepsilon_0 \boldsymbol{E} = -\boldsymbol{P}$，其振动方程为

$$\ddot{W} = -\left(\omega_T^2 + \frac{b_{12}^2}{\varepsilon_0 + b_{22}}\right) W$$

$$= -\omega_L^2 W \tag{3.52}$$

所以

$$\omega_L^2 = \omega_T^2 + \frac{b_{12}^2}{\varepsilon_0 + b_{22}} \tag{3.53}$$

将式（3.51）和（3.53）代入式（3.49），就得到

$$\varepsilon(\omega) = \left(\frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2}\right)\left(1 + \frac{b_{22}}{\varepsilon_0}\right) \tag{3.54}$$

当$\omega \to \infty$时，

$$\varepsilon(\infty) = \lim_{\omega \to \infty} \varepsilon(\omega) = 1 + \frac{b_{22}}{\varepsilon_0} \tag{3.55}$$

$\varepsilon(\infty)$ 称为高频介电常数。当$\omega \to 0$时，

$$\varepsilon(0) = \lim_{\omega \to 0} \varepsilon(\omega) = \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} \varepsilon(\infty) \tag{3.56}$$

$\varepsilon(0)$ 称为静态介电常数。上式就是著名的LST（Lyddane-Sachs-Teller）关系，它表明光学波中的纵波频率与横波频率之间存在非常简单的关系。一般而言，静态介电常数包含离子位移极化和电子位移极化的贡献，但在高频的交变电场中，离子的位移跟不上迅速变化的电场，高频介电常数主要来源于电子位移极化，所以 $\varepsilon(0) > \varepsilon(\infty)$。因此，由LST 关系立刻得出 $\omega_L > \omega_T$的结论，这和前面的定性分析是一致的。

将式（3.55）代入式（3.54），介电常数就可以写为

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty)\left(\frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2}\right) \tag{3.57}$$

也可以写成

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \left(\frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\omega_T^2 - \omega^2}\right)\omega_T^2 \tag{3.58}$$

现在 $\varepsilon(\omega)$ 已通过可测量的量 $\varepsilon(0)$、$\varepsilon(\infty)$ 以及 ω_T来表示。$\varepsilon(\omega)$ 与 ω 的关系如图 3.7 所示。当 $\omega = \omega_T$ 时，$\varepsilon(\omega)$ 是无穷大，这是因为在方程式（3.46）中忽略了阻尼作用。如果引入阻尼项，则 $\varepsilon(\omega)$ 是复数，其虚数部分在 $\omega = \omega_T$时出现极大，出现共振吸收。当 $\omega_T < \omega < \omega_L$ 时，$\varepsilon(\omega) < 0$，在这个频率区间内，折射率 $n(\omega)$ 为虚数，电磁波通过晶体时将按指数规律衰减，不能在晶体中传播。在此频率禁区内的入射电磁波将被晶体表面完全反射，利用这种效应可以获得比较窄的红外辐射束。

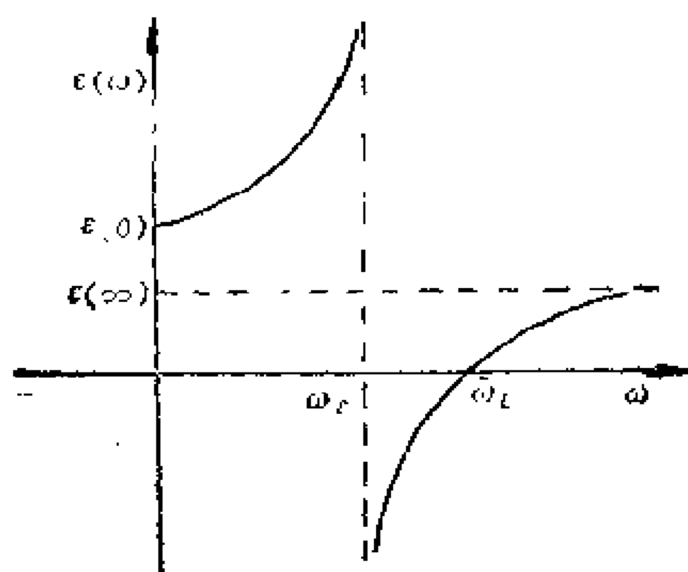


图3.7　$\varepsilon(\omega)$ 随ω的变化曲线

(四) 极化激元 (Polariton)

波矢为 k 频率为 ω 的电磁波在各向同性介质中传播时应满足色散关系

$$c^2k^2=\varepsilon(\omega)\ \omega^2 \tag{3.59}$$

C是光速。将上面导出的 $\varepsilon(\omega)$ 代入，得

$$c^2k^2=\varepsilon(\infty)\left(\frac{\omega_L^2-\omega^2}{\omega_T^2-\omega^2}\right)\omega^2 \tag{3.60}$$

由此可以解出

$$\omega^2=\frac{1}{2}\left(\frac{c^2k^2}{\varepsilon(\infty)}+\omega_L^2\right)\pm\frac{1}{2}\left[\left(\frac{c^2k^2}{\varepsilon(\infty)}+\omega_L^2\right)^2-\frac{4c^2k^2\omega_T^2}{\varepsilon(\infty)}\right]^{1/2} \tag{3.61}$$

这就是离子晶体中电磁波与横光学波的耦合模式的色散关系。它分为两支，ω_+和ω_-分别为上式中取正号和负号的那一支，它们与波矢 k的关系如图 3.8 中的实线所示，图中虚线是未发生耦合的电磁波与横光学波的色散关系。可以看出，ω_-支在 k 很小时很接近于电磁波，k很大时则接近于光学波，而 ω_+支则在 k 很大时接近于电磁波。在中间区域，电磁波与光学波的耦合比较强，耦合模式既不是单纯的光学波也不是单纯的电磁波。这种新型的耦合模式是黄昆教授最先提出的，后来发现，晶体中的其他集体激发如等离子体振荡、激子、自旋波等都能与电磁波耦合，也都有类似的耦合模式存在。这些耦合模式的能量是量子化的，其量子$\hbar\omega$ 现在统称为极化激元。

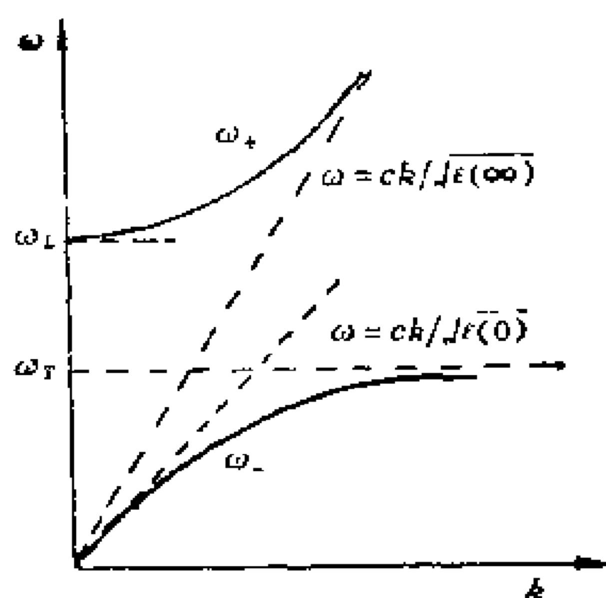


图3.8　横光学波与电磁波耦合模式的色散关系

3.5 声子谱的实验测定

利用X射线和中子在晶体中的非弹性散射可以测定声子的色散关系（声子谱），近年来中子的非弹性散射已成为研究声子谱的主要实验手段。

在第一章中已指出，考虑X射线在晶体中的弹性散射时，其波矢与频率满足以下关系

$$\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}' + \boldsymbol{G}, \quad \omega = \omega' \tag{3.62}$$

其中 $\boldsymbol{k}$，ω 和 $\boldsymbol{k}'$，ω' 分别为入射和散射X射线的波矢和频率，$\boldsymbol{G}$为倒格矢。这些关系表示X射线光子在弹性散射过程中所满足的动量守恒和能量守恒，对于中子也满足同样的关系。由于晶格振动，当光子或中子入射到晶体时，可以和晶格振动交换能量，引起声子的产生或消灭，这时需要考虑非弹性散射。

如果X射线或中子在晶体中的散射是非弹性的，产生一个频率为ω_q，波矢为$\boldsymbol{q}$的声子，则所满足的能量和动量守恒关系为

$$\begin{aligned} \omega &= \omega' + \omega_q \\ \boldsymbol{k} &= \boldsymbol{k}' + \boldsymbol{q} + \boldsymbol{G} \end{aligned} \tag{3.63}$$

如果在散射过程中吸收一个频率为ω_q波矢为$\boldsymbol{q}$的声子，则有

$$\begin{aligned} \omega' &= \omega + \omega_q \\ \boldsymbol{k}' &= \boldsymbol{k} + \boldsymbol{q} - \boldsymbol{G} \end{aligned} \tag{3.64}$$

可见，若能测定散射前后X射线或中子频率与波矢的改变，那么根据能量及动量守恒条件就可以确定声子的频率与波矢的关系。但X射线光子的能量比较高，例如波长为2埃的光子的能量约为10^4eV，比室温下声子的能量（约为10^{-2}eV）高得多，所以在非弹性散射过程中光子能量的改变率非常之小，很难精确测定。相反，热中子的波长约为2埃，相应的能量与声子的能量同一数量级，便于精确测定。所以热中子的非弹性散射成为测定声子谱的主要方法。

图3.9是一个三轴中子谱仪的结构，中子束1是从反应

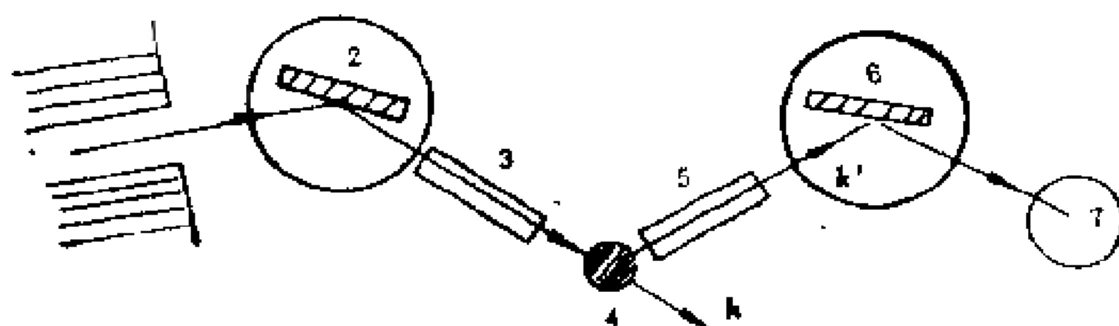


图3.9 三轴中子谱仪

1.反应堆；2.单色器，3.5.准直器；
4.样品；6.分析器；7.接收器.

堆中出来的热中子束，射到单色器 2 上，单色器是一块单晶，利用布喇格反射产生单色的具有波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的中子，经过准直器 3 入射到样品 4 上，再由准直器 5 选取散射中子 $\boldsymbol{k}'$ 的方向，波矢为 $\boldsymbol{k}'$ 的中子束入射到分析器 6，分析器也是一块单晶，利用布喇格反射来决定中子的动量，7 是接收器，测量中子的强度。

3.6 晶体的热力学函数

现在讨论晶格振动对晶体热力学函数的贡献。

（一）晶格振动的自由能

在简谐近似下，晶格振动的总能量可以表示为 $3pN$ 个独立的简谐振子能量之和。第 j 支频率为 $\omega_j(\boldsymbol{q})$ 的格波的能量为

$$\left(\frac{1}{2}+n_j\right)\hbar\omega_j(\boldsymbol{q}),\quad n_j=0,\ 1,\ 2,\ \cdots$$

相应的配分函数为

$$Z(\boldsymbol{q})=\sum_{n_j=0}^{\infty}e^{-\left(\frac{1}{2}+n_j\right)\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})/k_BT}$$

$$=\frac{e^{-\frac{1}{2}\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})/k_BT}}{1-e^{-\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})/k_BT}}\qquad(3.65)$$

其中 k_B 为玻尔兹曼常数，T 为绝对温度。自由能为

$$F_j(\boldsymbol{q})=-k_BT\ln Z_j(\boldsymbol{q})$$

$$=\frac{1}{2}\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})+k_BT\ln\left(1-e^{-\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})/k_BT}\right)\qquad(3.66)$$

因为$3pN$个振子是互相独立的，故总的晶格振动自由能为

$$F=\sum_{j}\sum_{q}F_{j}(q)$$

$$=\sum_{j}\sum_{q}\left\{\frac{1}{2}\hbar\omega_{j}(q)+k_{B}T\ln\left[1-e^{-\hbar\omega_{j}(q)/k_{B}T}\right]\right\}$$

(3.67)

式中对 j 的求和是对$3p$支格波进行的，对 q的求和取遍每一支格波中的N个不同的振动模式。

晶体的平均振动能量为

$$E=F+TS=F-T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V}$$

$$=\sum_{j}\sum_{q}\left[\frac{1}{2}\hbar\omega_{j}(q)+\frac{\hbar\omega_{j}(q)}{e^{\hbar\omega_{j}(q)/k_{B}T}-1}\right] \quad (3.68)$$

第一项是各振子的零点振动能之和，而第二项可以看成是

$$\sum_{j}\sum_{q}\frac{\hbar\omega_{j}(q)}{e^{\hbar\omega_{j}(q)/k_{B}T}-1}$$

$$=\sum_{j}\sum_{q}\bar{n}_{j}(q)\hbar\omega_{j}(q) \quad (3.69)$$

其中

$$\bar{n}_{j}(q)=\frac{1}{e^{\hbar\omega_{j}(q)/k_{B}T}-1} \quad (3.70)$$

表示温度为T时频率为$\omega_{j}(q)$的平均声子数，所以式(3.69)就是温度为T时晶体中所激发的全部声子能量之和。给定能量的平均声子数决定于温度，温度越高声子数目越多，在高温即$k_{B}T\gg\hbar\omega_{j}(q)$时，

$$\overline{n}_j(q) \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega_j(q)} \tag{3.71}$$

热激发的平均声子数与T成正比。

（二）模密度

在一维晶格中，格波波矢q的N个取值在布里渊区中是均匀分布的。对于三维晶格也有同样的结果，矢量$\boldsymbol{q}$的端点在倒易空间中的分布是均匀的，每一布里区渊内有N个$\boldsymbol{q}$。所以$\boldsymbol{q}$的端点在布里渊区中的密度为N/v^*，v^*为布里渊区的体积，它与晶体原胞的体积v的关系为

$$v^* = \frac{(2\pi)^3}{v} \tag{3.72}$$

波矢$\boldsymbol{q}$的取值密度为

$$\frac{N}{v^*} = \frac{Nv}{(2\pi)^3} = \frac{V}{(2\pi)^3} \tag{3.73}$$

V为晶体的体积。当N很大时，$\boldsymbol{q}$的取值接近于连续，在F和E的表达式中对$\boldsymbol{q}$的求和可以用积分来代替，

$$\sum \Rightarrow \int \frac{V}{(2\pi)^3} d^3q \tag{3.74}$$

积分区域为一个布里渊区。这样，式（3.67）和式（3.68）就可以改写为积分形式，

$$F = \sum_j \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3q \left[\frac{1}{2}\hbar\omega_j(q) + k_B T \ln(-e^{-\hbar\omega_j(q)/k_B T}) \right] \tag{3.75}$$

$$E=\sum_j \frac{V}{(2\pi)^3}\int d^3q\left(\frac{1}{2}\hbar\omega_j(q)\right.$$

$$\left.+\frac{\hbar\omega_j(q)}{e^{\hbar\omega_j(q)/k_BT}-1}\right) \qquad (3.76)$$

只要知道每一支格波的色散关系 $\omega_j(q)$，由上式积分便可以计算出F和E进而计算其他热力学函数。

令 $\rho_j(\omega)d\omega$ 表示在频率间隔 ω 到 $\omega+d\omega$内第 j 支格波的模式数月，$\rho_j(\omega)$称为第 j 支格波的模密度，F 和 E也可以写为

$$F=\int d\omega\rho(\omega)\left[\frac{1}{2}\hbar\omega+k_BT\ln\left(1-e^{-\hbar\omega/k_BT}\right)\right] \qquad (3.77)$$

$$E=\int d\omega\rho(\omega)\left(\frac{1}{2}\hbar\omega+\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}\right) \qquad (3.78)$$

式中 $\rho(\omega)=\sum_j\rho_j(\omega)$ 是总的模密度，它应满足条件

$$\int\rho(\omega)d\omega=3pN \qquad (3.79)$$

即总的模式数目为$3pN$。将F和E的两种表示形式（3.77），（3.78）与（3.75），（3.76）加以比较，不难看出，模密度$\rho(\omega)$ 与格波的色散关系$\omega_j(q)$ 应满足以下关系。

$$\rho(\omega)=\sum_j\frac{V}{(2\pi)^3}\int d^3q\,\delta(\omega-\omega_j(q)) \qquad (3.80)$$

只要将上式代入式（3.77）和式（3.78），利用 δ 函数的性质，就立刻得出式（3.75）和（3.76）。

3.7 晶格比热

将晶体的平均振动能量 E 对温度求导数，则得出晶格振动所贡献的比热为

$$C_V=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

$$=\sum_{j}\sum_{\mathbf{q}}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\hbar\omega(\mathbf{q})}{e^{\hbar\omega(\mathbf{q})/k_BT}-1}\right)$$

$$=\frac{\partial}{\partial T}\int d\rho\omega(\omega)\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}\qquad(3.81)$$

有两种著名的近似，爱因斯坦近似和德拜近似，无需求解复杂的晶格振动的运动方程式，直接得到 $\omega(\mathbf{q})$ 或 $\rho(\omega)$ 从而近似求出 C_V。

（一）爱因斯坦近似

爱因斯坦假定 $\omega(\mathbf{q})=\omega_0$ 即所有模式的频率均相同且不依赖于波矢 $\mathbf{q}$，于是

$$C_V=3PN\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\hbar\omega_0}{e^{\hbar\omega_0/k_BT}-1}\right)$$

$$=3pNk_B\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)\frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T}-1)^2}\qquad(3.82)$$

其中，$\Theta_E=\hbar\omega_0/k_B$，称为爱因斯坦特征温度，在高温 $T\gg\Theta_E$ 时，

$$C_V\simeq3pNk_B\qquad(3.83)$$

与杜隆-珀替定律一致。在低温$T\ll\Theta_E$时，

$$C_V\simeq 3pNk_B\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 e^{-\Theta_E/T} \tag{3.84}$$

这与许多固体在低温下$C_V\sim T^3$的实验结果不一致。如果要求式（3.84）尽可能地与实验测得的$C_V\sim T$曲线吻合，则要求ω_0取比较高的值，表明爱因斯坦近似实际上只考虑了高频振动的贡献，但在低温下高频振动不易被激发，对比热的贡献主要来自低频振动。

（二）德拜近似

德拜从另一角度来处理比热问题，把晶体看成是连续介质，格波看成是连续介质中的弹性波。若晶体是各向同性的，则弹性波的色散关系为

$$\omega(q)=cq \tag{3.85}$$

c为弹性波的传播速度。利用式（3.80）可以求出

$$\begin{aligned}\rho(\omega)&=\frac{3pV}{(2\pi)^3}\int d^3q\,\delta(\omega-cq)\\&=\frac{3pV}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{c^3}\end{aligned}$$

为了保证独立振动模式数目与晶体的自由度数相等，德拜引入频率上限ω_D，要求满足条件

$$\int_0^{\omega_D}\rho(\omega)d\omega=3pN \tag{3.86}$$

于是$\rho(\omega)$可以写为

$$\rho(\omega)=\begin{cases}\dfrac{qN}{\omega_D^3}\omega^2, & \omega\leqslant\omega_D\\ 0, & \omega>\omega_D\end{cases} \tag{3.87}$$

代入式（3.81）就得到

$$C_V = qNk_B\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\Theta_D/T}\frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}dx \qquad (3.87)$$

式中 $\Theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ 称为德拜特征温度。在低温 $T \ll \Theta_D$ 时，积分上限可近似看成无穷大，同时被积函数可以展开为

$$\frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2} = x^4e^{-x}\left(1-e^{-x}\right)^{-2}$$

$$= x^4\sum_{n=1}^{\infty}ne^{-nx} \qquad (3.88)$$

所以

$$C_V = 9Nk_B\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\sum_{n=1}^{\infty}\int_0^{\infty}ne^{-nex}x^4dx$$

$$= 9Nk_B\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 4!\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^4}$$

$$= \frac{12\pi^4}{5}Nk_B\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \qquad (3.89)$$

这就是德拜 T^3 定律，与许多固体的低温实验结果相符合。

在低温下最容易被激发的是长声学波振动，它的性质很象弹性波，因此可以理解德拜近似在低温下取得比较好的结果。但要求式（3.89）符合实验测得的C_V～T曲线，需要认为 Θ_D是T 的函数，而且对不同的晶体发现 Θ_D 随T变化的规律亦不相同，说明德拜近似不是很精确的。根据弹性波的色散关系所确定的 $\rho(\omega)$ 与实际晶体的模密度之间的差别是造成这种偏差的主要原因，图3.10中的实线是 Cu 的模密度曲线，是根据中子非弹性散射测得的声子色散关系计算得到的，而图中虚线是德拜近似下的模密度曲线，两者的差别是很明显的。

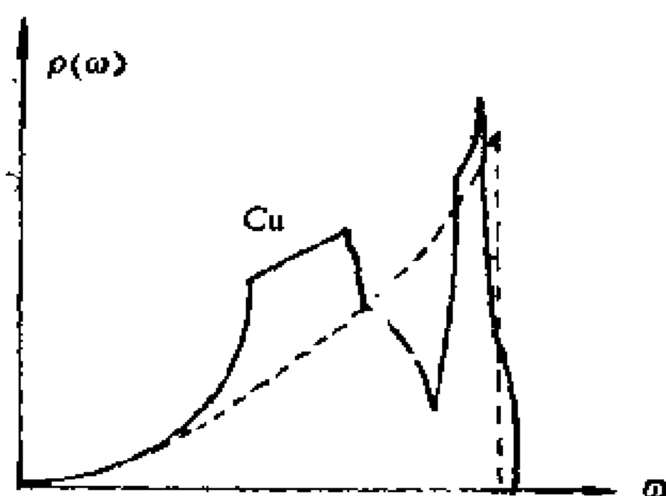


图3.10　Cu的模密度曲线

3.8　晶体的状态方程

如果已知晶体的自由能F，那么根据压强 P 与F的关系

$$P=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \tag{3.90}$$

就可以求出晶体的状态方程。晶体的自由能为

$$F=U+\sum_{i,q}\left\{\frac{1}{2}\hbar\omega_i(q)+k_BT\ln\left[1-e^{-\hbar\omega_i(q)/k_BT}\right]\right\} \tag{3.91}$$

其中第一项U是原子静止在平衡位置上时晶体总的相互作用能，第二项是在简谐近似下晶格振动的自由能。于是，

$$P=-\frac{\partial}{\partial V}\left(U+\sum_{i,q}\frac{1}{2}\hbar\omega_i(q)\right)$$

$$\sum_{i,q}\left(\frac{1}{e^{\hbar\omega_i(q)/k_BT}-1}\right)\frac{\partial}{\partial V}\left(\hbar\omega_i(q)\right) \tag{3.92}$$

其中第一项表示基态能量对压强的贡献，第二项表示晶格振动的贡献。如果晶格振动是简谐的，则力常数与晶体的体积无关，所以频率 $\omega_j(q)$ 将不随体积而发生变化。这样，压强P只与体积V有关而与温度T无关。

晶体的热膨胀系数为

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$= -\frac{1}{V}\cdot\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$$

$$= \frac{1}{K}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad (3.93)$$

其中 $K = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ 是体积弹性模量。在简谐近似下，P与T无关，所以 $\alpha = 0$ 。只考虑简谐振动是不能解释晶体的热膨胀现象的，产生热膨胀的原因是由于晶格的非简谐振动。

但是，要在自由能F中考虑非简谐振动的贡献，问题将变得非常复杂，难以严格地处理。不过可以设想，由于非简谐振动引起原子间平衡距离的改变，力常数从而振动频率必将随体积发生变化，所以仍然保留式（3.92）中的第二项，可以近似顾及非简谐振动的影响，现将式（3.92）改写为

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V} - \sum_{j,q}\left(\frac{1}{2}\hbar\omega_j(q) + \frac{\hbar\omega_j(q)}{e^{\hbar\omega_j(q)/k_BT}-1}\right)\frac{1}{V}\frac{\partial \ln\omega_j(q)}{\partial \ln V} \qquad (3.94)$$

其中表示频率随体积变化的量为

$$\gamma = -\frac{\partial \ln \omega_i(q)}{\partial \ln V} \tag{3.95}$$

γ 是一个无量纲的量，格律乃森假定它与频率无关，称为格律乃森常数。于是式（3.94）变为

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V} + \gamma \frac{E}{V} \tag{3.96}$$

E是晶体的平均振动能量，第一项与静晶格能量有关，称为冷压，第二项与晶格振动有关，称为热压。式（3.96）所示的状态方程称为格律乃森状态方程。γ 与非简谐振动有关，对于大多数固体，γ 的值在 1～3 之间。将式（3.96）代入式（3.93），可得到热膨胀系数与 γ 之间的关系为

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{K} \tag{3.97}$$

3.9 晶格热传导

在绝缘体晶体中，热能的传递是通过声子来实现的。在简谐近似下，声子是互相独立的，没有相互作用，它们可以毫无阻碍地在晶体中运动，将热能从热端传到冷端，热导率为无穷大。要解释热传导现象，必需考虑非简谐振动，这时声子不再是互相独立的而是存在相互作用。在研究晶格的热传导问题时，不妨把晶体看成是由许多声子所组成的体系，声子之间有相互作用。这种声子气体所贡献的热导率可以借用普通气体热导率的公式

$$K = \frac{1}{3} C_V v l \tag{3.98}$$

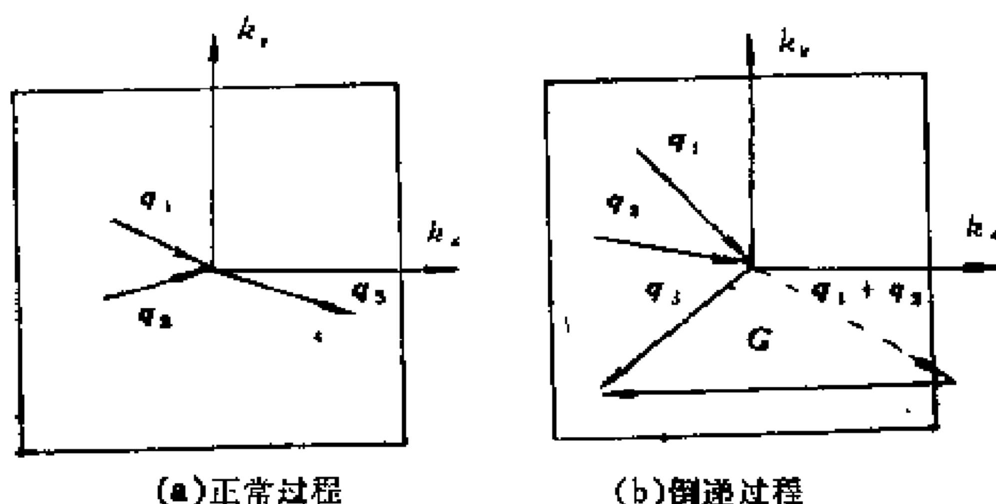
来表示。不过，现在 C_V 为晶格的定容比热，v 为声子的平均速度，l 为声子的平均自由程。C_V和 v可以通过声子的色散关系来决定，l 主要由两种过程决定，一是由其它声子所引起的散射，另一过程是由晶体边界以及晶体中的杂质和缺陷所引起的散射。

（一）正常过程与倒逆过程

最简单的声子相互作用就是所谓三声子过程，即声子 1 和声子 2 相碰撞产生声子 3 。在碰撞过程中满足能量和动量守恒：

$$\begin{aligned} \omega_1 + \omega_2 &= \omega_3 \\ \boldsymbol{q}_1 + \boldsymbol{q}_2 &= \boldsymbol{q}_3 \end{aligned} \tag{3.99}$$

有两种可能的情形，一是波矢 $\boldsymbol{q}_1$和 $\boldsymbol{q}_2$比较小以致合成的$\boldsymbol{q}_3$仍然在第一布里渊区的范围内，如图3.11(a) 所示，图中正方形表示第一布里渊区，这种作用称为正常过程（又称为N过程）。在正常过程中声子的总能量和总波矢没有改变，只



(a)正常过程　　(b)倒逆过程

图3.11　声子的碰撞

是把两个声子的能量和动量传递给第三个声子，净的热能流并不由于碰撞而减少，热能流的方向也不发生偏转。如果所有声子的相互作用都属于这种类型，那么晶体的热导率将为无穷大，热阻为零。但正常过程可以使声子之间交换能量和动量，对建立声子的热平衡会起重要作用。

另一种可能的情形是q_1+q_2足够大，落在第一布里渊区之外，如图 3.11（b）所示。由于声子色散关系的周期性，可以将这个新的波矢加上一个倒格矢G而移到第一布里渊区内，两者是等价的，这时波矢的关系为

$$q_1+q_2=q_3-G \tag{3.100}$$

这种过程称为倒逆过程（又称为U过程）。它表示一种大角度的散射，声子的运动方向有很大的改变，它的作用是使声子的平均自由程减小，所以倒逆过程会产生热阻。

在高温$T>\Theta_D$时，平均声子密度与T成正比，被激发的声子数目很大而且具有比较大的波矢足以产生倒逆过程。所以倒逆过程出现的几率正比于声子密度，即正比于T，从而平均自由程反比于T。于是倒逆过程引起的热导率在高温下与T成反比，即

$$K_U \sim \frac{1}{T} \tag{3.101}$$

在低温$T\ll\Theta_D$时，从式（3.100）看出，能够产生倒逆过程的声子的波矢应具有$\frac{1}{2}G$的大小，相应的能量约为

$$\frac{1}{2}\hbar\omega_{max}=\frac{1}{2}k_B\Theta_D \tag{3.102}$$

激发这种声子的几率正比于$e^{-\Theta_D/2T}$，所以低温下倒逆

过程引起的热导率与T的关系大体上为

$$K_U \sim e^{\Theta_D/2T} \quad (3.103)$$

在不同的温度范围内，倒逆过程所引起的热导率有不同的温度关系。

（二）边界散射

当 $T \to 0$ K 时，$K_U \to \infty$。但实验表明，即使在很纯的接近理想的晶体中，热导率仍然是有限的。这时需要考虑晶体边界散射的贡献，当声子的自由程 l 变得比较大，可以和晶体的线度相比拟时，l 的值便受晶体大小的限制，热导率变成晶体线度的函数．在很低的温度下，倒逆过程出现的几率很小，边界散射成为主要的因素．这时 l 可以近似用晶体的直径表示，按照式（3.98），边界散射引起的热导率为

$$K_s \sim \frac{1}{3} v C_V l \quad (3.104)$$

与温度的关系主要由 C_V 决定。在低温下C_V与T^3成正比，所以

$$K_s \sim T^3 \quad (3.105)$$

晶体中的杂质、缺陷也将散射声子而产生热阻。在极低的温度下，主要激发波长很长的声子，这时杂质、缺陷不是有效的散射体，热导率仍按 T^3 的规律变化．但在不太低的温度范围内，杂质、缺陷将对热导率产生显著的影响。

总之，对于比较纯的晶体，在不很低的温度范围内，热导率主要由倒逆过程决定，随着温度的降低按指数函数的规律上升，同时边界散射逐渐起作用最后成为主要因素，两者综合的结果在某一温度下热导率出现极大值。图3.12是 LiF

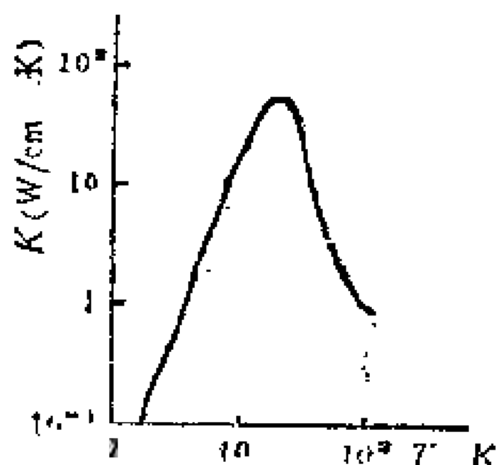


图3.12 LiF热导率与温度的关系

晶体的热导率随温度的变化关系，说明上述定性的分析与实验是相符的。

习　　题

3.1 试导出在单原子线晶格中原子作横振动时的色散关系。

3.2 有一单原子二维正方晶格，原子质量为m，最近邻原子的力常数为β，试写出原子垂直于晶格平面的运动方程，并求出格波的色散关系。

3.3 试证明公式（3.39）。

3.4 求出一维单原子晶格的模密度，并导出在低温下晶格比热与温度的关系。

3.5 用德拜近似求一维单原子晶格的比热并与3.4题的结果进行比较。

3.6 设有一晶格常数为a的单原子线晶格，考虑波矢落在布里渊区边界上的纵振动模式，（a）试画出这种振动在某

一给定时刻所引起的原子位移的方向，（b）假定温度低于某一转变温度时，这种振动的频率趋于零，此时晶格不稳定。试说明所形成的新的晶体结构。

第四章　自由电子气体

为了解释金属具有良好的导电与导热性能，特鲁德在本世纪初就提出了自由电子模型，认为金属中的价电子是一种自由电子气体，电子之间没有相互作用，可以和离子碰撞，在一定温度下达到热平衡。洛伦兹认为自由电子气体服从经典统计规律，并对它进行定量计算。虽然能够导出欧姆定律公式以及电导率与热导率之间的关系，但不能解释电子对比热以及磁化率的贡献。后来，索末菲建立了自由电子气体的量子理论，解决了经典理论的困难，对以后固体电子理论的发展起了重要作用。在本章中，我们首先介绍自由电子气体的基态及其热激发态的物理性质，然后对其输运性质作简单的讨论，最后讨论由于电子之间的长程库仑作用所引起的集体运动。

4.1　自由电子气体的基态

可以认为，金属是一个由大量价电子与离子组成的体系。例如金属Na，就可以看成是由n个Na^+离子和n个价电子所组成。离子处在晶格位置上，价电子不再被某一离子所束缚，成为属于整个晶体的共有电子，它们在外电场的作用下形成电流，故又称为传导电子。既然价电子在离子所组成的晶格空间中运动，它们必然受离子电场的作用，而且电子之间亦存在库仑相互作用，因而是一个很复杂的多体问题，不可

能从理论上严格处理，需要采用近似模型使问题得以简化。为了解释金属具有极高的电导率和热导率，最简单的模型就是自由电子模型。它假定电子是互相独立的，没有相互作用，可以在晶体中自由运动，是一种封闭在晶体中的自由电子气体，服从费密-狄喇克统计，离子的作用仅仅是提供正电荷背景以保证整个体系是电中性的。

（一）能级

考虑N个自由电子的体系，它们被限制在边长为L的一块立方形金属中，电子只受到均匀分布的正电荷背景的作用。于是，每一电子的势能均为一常数，我们可以适当选取能量的零点，使每一电子所满足的波动方程可以写为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\boldsymbol{r})=\varepsilon\Psi(\boldsymbol{r}) \qquad (4.1)$$

式中m为电子的质量，$\hbar$为普朗克常数。利用分离变量法很容易求解上式，电子的波函数和能量分别为

$$\Psi(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \qquad (4.2)$$

$$\varepsilon=\frac{\hbar^2k^2}{2m}=\frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2+k_y^2+k_z^2) \qquad (4.3)$$

自由电子的波函数为一平面波，式中V为晶体的体积，因子$1/\sqrt{V}$是归一化因子，$\boldsymbol{k}$为电子的波矢。从式（4.1）看出，$\Psi(\boldsymbol{r})$亦是电子动量的本征函数，$\hbar\boldsymbol{k}$是自由电子的动量本征值。

波矢$\boldsymbol{k}$的取值需要由边界条件来确定。为了方便，我们采用周期性边界条件，即要求$\Psi(\boldsymbol{r})$满足条件：

$$\Psi(x+L,\ y,\ z)=\Psi(x,\ y,\ z)$$
$$\Psi(x,\ y+L,\ z)=\Psi(x,\ y,\ z) \qquad (4.4)$$
$$\Psi(x,\ y,\ z+L)=\Psi(x,\ y,\ z)$$

于是得到

$$k_x=\frac{2\pi}{L}n_1$$
$$k_y=\frac{2\pi}{L}n_2 \qquad (4.5)$$
$$k_z=\frac{2\pi}{L}n_3$$
$$n_1,\ n_2,\ n_3=0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \cdots$$

可见，波矢 $\boldsymbol{k}$ 只能取一系列分立的值，式（4.3）所表示的自由电子的能量是不连续的，但相邻能级相距很近，在计算中可以看成是连续的。

（二）状态密度

电子的状态是由波矢来确定的，如果选取 k_x，k_y，k_z 为三个互相垂直的坐标轴，那么在这样的 $\boldsymbol{k}$ 空间中，每一波矢 $\boldsymbol{k}$ 的端点代表一个可能的电子状态。由式（4.3）所确定的 ε 和 k 的关系在 $\boldsymbol{k}$ 空间中是一个半径为 $(2m\varepsilon)^{1/2}/\hbar$ 的球面，$\boldsymbol{k}$ 的端点落在球面上的状态都有相同的能量，所以自由电子在 $\boldsymbol{k}$ 空间中的等能面是球面，如图4.1所示。

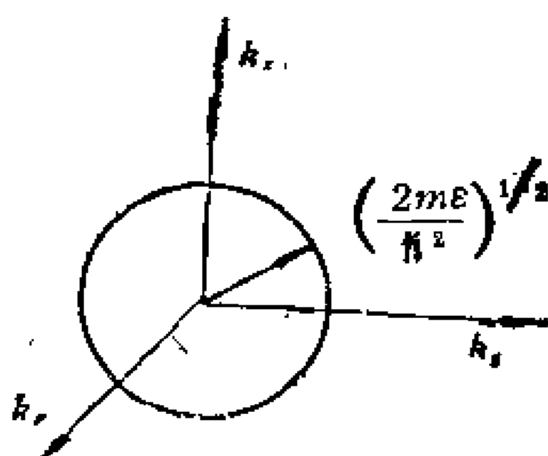


图4.1 自由电子的等能面

能量为ε的等能面所包含的体积为

$$\frac{4\pi}{3}\left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}\right)^{3/2} \tag{4.6}$$

而$\boldsymbol{k}$空间中每一个状态代表点所占据的体积为$(2\pi/L)^3=8\pi^3/V$。因此，能量在$0\sim\varepsilon$之间的状态数目Z就等于球内所含的点数，即

$$Z=\frac{V}{8\pi^3}\cdot\frac{4\pi}{3}\left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}\right)^{3/2}$$

$$=\frac{4\pi V}{3}\left(\frac{m\varepsilon}{2\pi^2\hbar^2}\right)^{3/2} \tag{4.7}$$

考虑到每个电子有两种不同的自旋状态，上式右边还应乘上因子2，即

$$Z=\frac{8\pi V}{3}\left(\frac{m\varepsilon}{2\pi^2\hbar^2}\right)^{3/2} \tag{4.8}$$

由此得出在ε至$\varepsilon+d\varepsilon$的能量间隔内的状态数为

$$dZ = 4\pi V\left(\frac{m}{2\pi^2\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

$$= g(\varepsilon)d\varepsilon \tag{4.9}$$

其中

$$g(\varepsilon) = C\varepsilon^{1/2},\ C = 4\pi V\left(\frac{m}{2\pi^2\hbar^2}\right)^{3/2} \tag{4.10}$$

$g(\varepsilon)$称为状态密度，与$\varepsilon^{1/2}$成正比，随ε的变化曲线如图4.2所示。

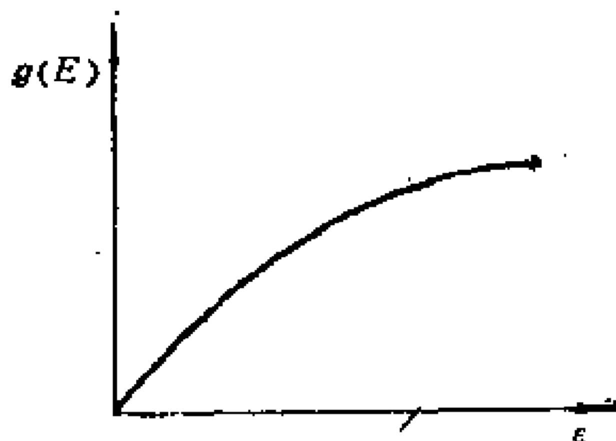


图4.2　自由电子状态密度随能量的变化曲线

（三）费密能

现在讨论自由电子在各能级上的分布，它们服从费密-狄喇克统计．在温度为T时，能量为ε的量子状态在热平衡下被电子占据的几率为

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_BT}+1} \tag{4.11}$$

其中k_B为玻尔兹曼常数，μ为化学势．μ是决定电子在能级上分布的一个基本参量，是温度T和电子数N的函数，由下

面的条件决定，

$$N=\int_0^{\infty}\frac{g(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_BT}+1} \tag{4.12}$$

当$T\to 0$时，由费密分布函数式（4.11）得出

$$\lim_{T\to 0} f(\varepsilon)=\begin{cases}1, & \varepsilon<\mu(0)\\ 0, & \varepsilon>\mu(0)\end{cases} \tag{4.13}$$

$\mu(0)$ 是$T=0K$ 时的化学势。在绝对零度下，能量在$\mu(0)$以下的状态全部被电子占满，$\mu(0)$以上的状态是空的。这是由于泡利原理的限制，每个状态只能容纳自旋相反的两个电子，电子不可能都处在能量最低的状态上，只能从能量最低的状态开始按能量增加的次序占据其余能量更高的状态。通常定义

$$\mu(0)=\varepsilon_F=k_BT_F \tag{4.14}$$

ε_F 称为费密能，T_F 称为费密温度。费密能的值可以从式（4.12）计算，在绝对零度时，

$$N=\int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{8\pi V}{3}\left(\frac{m}{2\pi^2\hbar^2}\right)^{3/2}\varepsilon_F^{3/2} \tag{4.15}$$

由此解出

$$\varepsilon_F=\left(\frac{3N}{2C}\right)^{2/3}=\frac{\hbar^2k_F^2}{2m} \tag{4.16}$$

$$k_F=\left(\frac{3\pi^2N}{V}\right)^{1/3}=(3\pi^2n)^{1/3} \tag{4.17}$$

k_F称为费密波矢，它只与电子密度n有关，因而费密能ε_F也只依赖于电子密度。一般金属ε_F的数量级为几个电子伏，k_F为原子间距倒数的数量级。

我们称在k空间中能量等于费密能的等能面为费密面。自

由电子的费密面是球面。自由电子气体的基态是指在绝对零度时体系所处的状态，这时费密面内所有的状态均被电子占满，费密面以外的状态是空的。在基态中，电子的平均能量为

$$\overline{\varepsilon}=\frac{1}{N}\int_0^{\varepsilon_F}\varepsilon g(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{3}{5}\varepsilon_F \tag{4.18}$$

与 ε_F 同数量级。可见，在绝对零度下电子仍具有比较大的平均动能。

4.2 自由电子气体的热激发

当$T\neq0$K时，在费密面附近的电子由于获得热能k_BT，可以跃迁到费密面以外的状态，费密面内的一些状态便空了出来。这时，电子的分布情况与基态不同，空的和被占据的状态之间不再存在明确的界线。图 4.3 示出不同温度下电子的费密分布函数$f(\varepsilon)$ 随 ε 的变化曲线。

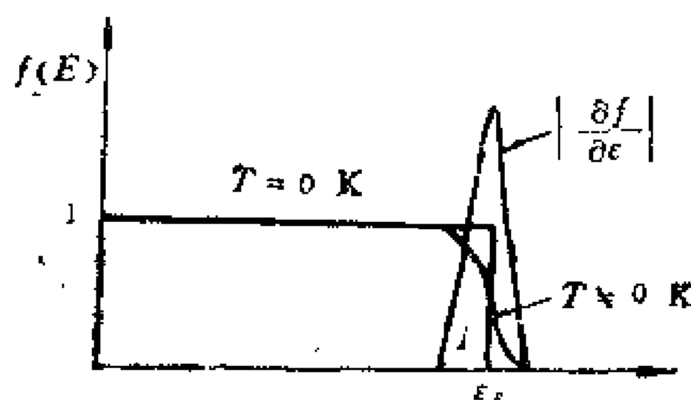


图4.3　f（ε）随ε的变化曲线

$T\neq0$K时的化学势μ和电子的平均能量$\overline{\varepsilon}$分别由下面的公式决定

$$N = \int_0^\infty f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon \tag{4.19}$$

$$N\bar{\varepsilon} = \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon \tag{4.20}$$

这两个积分可以统一写成下面的形式，

$$I = \int_0^\infty H(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$= \begin{cases} N, & H(\varepsilon) = g(\varepsilon) \\ N\bar{\varepsilon}, & H(\varepsilon) = \varepsilon g(\varepsilon) \end{cases} \tag{4.21}$$

为了计算I，引入函数

$$K(\varepsilon) = \int_0 H(\varepsilon) d\varepsilon \tag{4.22}$$

$$H(\varepsilon) = \frac{dK(\varepsilon)}{d\varepsilon} \tag{4.23}$$

将积分 I 进行分部积分，得

$$I = K(\varepsilon) f(\varepsilon) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty K(\varepsilon) \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} d\varepsilon$$

$$= -\int_0^\infty K(\varepsilon) \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \tag{4.24}$$

其中第一项为零是因为 $\varepsilon \to 0$ 时$K(0) = 0$，而 $\varepsilon \to \infty$时$f(\varepsilon) \to 0$。函数 $\partial f(\varepsilon)/\partial \varepsilon$ 在 $k_B T \ll \mu$ 时（大多数金属在熔点以下均满足此条件），只是在 $\varepsilon = \mu$ 附近很窄的能量范围内才有显著不为零的值，它具有类似于δ函数的特征（见图4.3）。因此，可以将式（4.24）中的$K(\varepsilon)$在μ附近按泰勒级数展开，只取前几项就可以得到比较准确的结果，

$$K(\varepsilon) = K(\mu) + K'(\mu)(\varepsilon - \mu)$$

$$+\frac{1}{2}K''(\mu)(\varepsilon-\mu)^2+\cdots \tag{4.25}$$

代入式（4.24），得到

$$I=K(\mu)I_0+K'(\mu)I_1+K''(\mu)I_2+\cdots \tag{4.26}$$

其中

$$I_0=-\int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial \varepsilon}d\varepsilon=-\int_{-\mu/k_BT}^\infty \frac{\partial f}{\partial x}dx$$

$$\approx-\int_{-\infty}^\infty \frac{\partial f}{\partial x}dx=1 \tag{4.27}$$

$$I_1=-\int_0^\infty(\varepsilon-\mu)\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}d\varepsilon$$

$$\approx-k_BT\int_{-\infty}^\infty x\frac{\partial f}{\partial x}dx=0 \tag{4.28}$$

$$I_2=-\int_0^\infty\frac{1}{2}(\varepsilon-\mu)^2\frac{\partial f}{\partial x}dx$$

$$\approx-\frac{1}{2}(k_BT)^2\int_{-\infty}^\infty x^2\frac{\partial f}{\partial x}dx$$

$$=(k_BT)^2\int_0^\infty x^2(e^{-x}-2e^{-2x}+3e^{-3x}-\cdots)dx$$

$$=\frac{1}{6}\pi^2(k_BT)^2 \tag{4.29}$$

$I_1=0$ 是因为$\frac{\partial f}{\partial x}$是 x 的偶函数。式（4.26）可写为

$$I=K(\mu)+\frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2K''(\mu)-\cdots$$

$$=\int_0^\mu H(\varepsilon)d\varepsilon+\frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2H'(\mu)+\cdots \tag{4.30}$$

令$H(\varepsilon)=g(\varepsilon)$，代入式（4.26）得到$I=N$，只取前两项得

$$N=\int_0^{\mu} g(\varepsilon)d\varepsilon+\frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2g'(\mu)$$

$$=\frac{2}{3}C\mu^{3/2}+\frac{\pi^2}{12}(k_BT)^2C\mu^{-1/2} \qquad (4.31)$$

得出此出

$$\mu\approx\varepsilon_F\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^2\right] \qquad (4.32)$$

因为$k_BT\ll\mu$，略去上式第二项得到μ的一级近似值$\mu-\varepsilon_F$，然后再令第二项中的$\mu=\varepsilon_F$则得到μ的二级近似值为

$$\mu=\varepsilon_F\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{\varepsilon_F}\right)^2\right] \qquad (4.33)$$

对于金属，ε_F的数量级为几个电子伏，在室温下k_BT/ε_F只有1%的数量级。所以，虽然μ随温度的增加而降低，但数值上很接近于ε_F。至于μ略小于ε_F可以这样来理解，假定μ先不随温度变化而保持$T=0\,K$时的值ε_F，则在有限温度下$f(\varepsilon)$在ε_F附近的增加和减少对于ε_F是对称的，如图4.3所示，而状态密度$g(\varepsilon)$则随ε增加，这就意味着电子总数将有所增加，所以为保持电子数N不变，μ将略为降低以补偿上述效果。

在式（4.26）中令$H(\varepsilon)=\varepsilon g(\varepsilon)$，则得$I=N\overline{\varepsilon}$，即

$$N\overline{\varepsilon}=\int_0^{\mu}\varepsilon g(\varepsilon)\,d\varepsilon+\frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\left.\frac{d(g\varepsilon)}{d\varepsilon}\right|_{\varepsilon=\mu}$$

$$=\frac{2}{5}C\mu^{5/2}+\frac{\pi^2}{4}(k_BT)^2C\mu^{1/2} \qquad (4.34)$$

将式（4.33）代入，得到

$$\overline{\varepsilon}=\frac{3}{5}\varepsilon_F+\frac{\pi^2}{4}k_BT\left(\frac{k_BT}{\varepsilon_F}\right) \tag{4.35}$$

第一项表示绝对零度时电子的平均能量，第二项表示热激发能量。这是不难理解的，因为在温度为T时，只有ε_F附近大约k_BT的能量范围内的电子受到热激发，被激发的电子数目与总电子数之比约为k_BT/ε_F，每电子获得的热能为k_BT，故平均每电子的热激发能应正比于k_BT（k_BT/ε_F）。

4.3 电子比热

根据经典理论，电子的平均动能为$\frac{3}{2}k_BT$，电子比热为$\frac{3}{2}k_B$，与温度无关，其数量级与晶格比热相同。但实验结果表明，在常温下金属的比热主要来自晶格振动的贡献，电子的贡献是很小的。这一矛盾在金属电子理论的早期发展中曾引起极大的困难，仅在量子理论出现之后才得到解决。

由式（4.34）得出电子气体的摩尔比热为

$$C_e=NZ\frac{\partial\overline{\varepsilon}}{\partial T}$$

$$=\frac{\pi^2}{2}NZk_B\frac{k_BT}{\varepsilon_F}=\gamma T \tag{4.36}$$

其中N为每摩尔的原子数，Z为每原子的价电子数，γ称为电子比热常数。在常温下，C_e与晶格比热C_V相比是很小的，只相当于C_V的1%，但在低温下，两者需要同时考虑。根据德拜近似，

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = bT^3 \qquad (4.37)$$

低温下金属的摩尔比热应是C_e和C_V两部分之和

$$C = \gamma T + bT^3 \qquad (4.38)$$

在极低的温度下，C_e将变成是主要的，γ和b的值可以通过测量不同温度下的比热C来确定。在表 4.1 中列出一些金属的γ的实验值与理论值，两者不完全符合，这是因为在自由电子模型中忽略了电子与电子、电子与晶格的相互作用。考虑这些相互作用是很困难的，但从式（4.36）看出，γ 中直接与电子性质有关的量是电子的质量m，所以 γ 的理论值与实验值之间的差别可以简单地归结为电子的有效质量 m^* 不

表4.1　　金属的γ值（以$\mathrm{mJ \cdot mol \cdot K^{-2}}$为单位）

金属	γ理	γ实	$\frac{m^*}{m}$	金属	γ理	γ实	$\frac{m^*}{m}$
Ti	0.749	1.63	2.18	Be	0.500	0.17	0.34
Na	1.094	1.38	1.26	Mg	0.992	1.30	1.3
K	1.668	2.08	1.25	Ca	1.511	2.9	1.9
Rb	1.911	2.41	1.26	Sr	1.790	3.6	2.0
Cs	2.238	3.20	1.43	Zn	0.750	0.64	0.85
Cu	0.505	0.695	1.38	Cd	0.948	0.688	0.73
Ag	0.645	0.646	1.00	Hg(α)	0.952	1.79	1.88
Au	0.642	0.729	1.14	Al	0.912	1.35	1.48

本表的数据取自基泰尔著《固体物理导论》1976年第五版

同于电子的真实质量m所引起，m^*由下式确定

$$\frac{m^*}{m}=\frac{\gamma_{实}}{\gamma_{理}} \tag{4.39}$$

引入m^*可以在一定程度上概括电子与电子、电子与晶格的相互作用的影响，把晶体中的电子看成是具有有效质量的自由电子。由比热数据定出的 m^* 又称为比热有效质量，从表4.1 看出，m^*可以大于、小于或等于m。关于电子有效质量的问题在下一章中还要讨论。

4.4 金属的电导率

（一）电导率

若自由电子气体处于基态，则费密面内所有状态均被电子填满，电子状态围绕 $\boldsymbol{k}$ 空间的原点是对称分布的，波矢为$\boldsymbol{k}$和$-\boldsymbol{k}$ 的电子成对出现，体系总的动量为零，没有电流。在静电场 $\boldsymbol{E}$的作用下，电子的运动方程为

$$\hbar\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}=-e\boldsymbol{E} \tag{4.40}$$

由此得出

$$\delta\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}(t)-\boldsymbol{k}(0)=-\frac{e\boldsymbol{E}t}{\hbar} \tag{4.41}$$

所以在 $t=0$ 时加入电场，经时间 τ 后电子波矢的增量为

$$\delta\boldsymbol{k}=-\frac{e\boldsymbol{E}\tau}{\hbar} \tag{4.42}$$

整个费密面因此移动了$\delta\boldsymbol{k}$，体系的动量不为零，产生电流。由于电子与杂质、缺陷以及声子的碰撞，使在一定电场的作用下保持稳定的电流，同时使体系在去掉电场后恢复原来的

状态。

若相邻两次碰撞之间电子的自由时间为 τ，则在稳定状态下费密面的移动量由式（4.42）给出，电子速度的增量为

$$\delta v = -\frac{e\tau}{m}E \tag{4.43}$$

单位时间内通过单位面积的电子数为$n\delta v$，n为电子密度，于是电流密度为

$$j = -ne\delta v = \sigma E \tag{4.44}$$

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \tag{4.45}$$

这正是欧姆定律的形式，σ为电导率。

（二）平均自由程

通常定义电子的平均自由程l为

$$l = v_F\tau \tag{4.46}$$

v_F是费密面上电子的速度，由 $mv_F = \hbar k_F$决定。利用电导率的实验值可以求出 l，例如铜在$T = 300$K和 4 K 时电子的平均自由程分别为 l（300K）$= 3\times10^{-6}$cm和 l（4K）$=$ 0.3cm。在很低的温度下，在一些很纯的金属样品中还观察到更长的平均自由程，比原子间距大得多。在这种情况下，电子与杂质、声子的碰撞不是主要的，应考虑电子之间的碰撞。但是金属的价电子密度很高，电子间的平均距离为 Å的量级，而平均自由程却比它大得多。这主要是因为电子间的碰撞要受到泡利原理的限制。

设想波矢为k_1和k_2两个电子，碰撞后波矢变为k_3和k_4。由于泡利原理的限制，末态在碰撞之前必需是空的，否则碰

撞就不能发生。如图 4.4 所示，费密面外的电子 1 与费密面

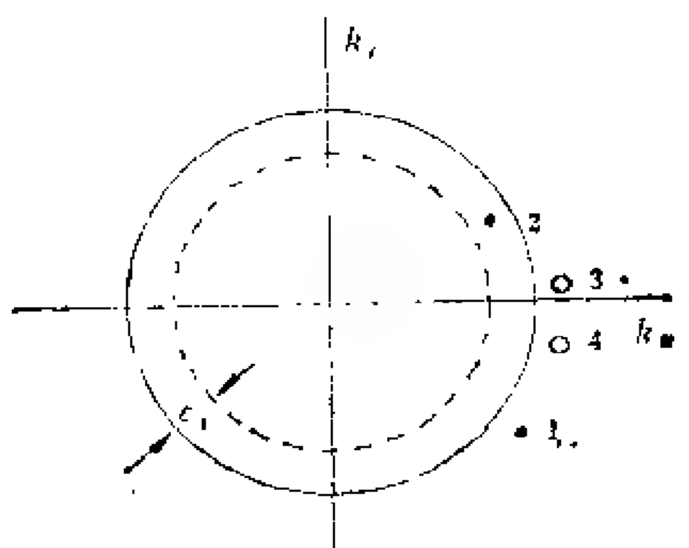


图4.4　泡利原理对电子碰撞的限制

内的电子 2 碰撞，应满足动量和能量守恒，

$$\boldsymbol{k}_1+\boldsymbol{k}_2=\boldsymbol{k}_3+\boldsymbol{k}_4 \tag{4.47}$$

$$\varepsilon_1+\varepsilon_2=\varepsilon_3+\varepsilon_4 \tag{4.48}$$

为了方便，取费密能ε_F作为能量零点，则ε_1为正，ε_2为负。碰撞后的电子 3和4 必定落在费密面之外，ε_3 和 ε_4是正的，应当有 $|\varepsilon_2|<\varepsilon_1$，否则不能满足能量守恒。所以电子 2 应处在费密面内厚度为 ε_1的薄壳内，能够和电子 1 发生碰撞的电子 2 的数目只占总电子数的 $\varepsilon_1/\varepsilon_F$。此外，末态$\boldsymbol{k}_3$和$\boldsymbol{k}_4$要在费密面之外能量为$\varepsilon_1$的范围内才能满足能量守恒和动量守恒的要求，其数目亦正比于 $\varepsilon_1/\varepsilon_F$。因此，能够发生碰撞的电子数正比于因子 $(\varepsilon_1/\varepsilon_F)^2$。在很低的温度下，电子的热激发是很微弱的，$\varepsilon_1\approx k_BT\ll\varepsilon_F$，当$T\approx1K$时，$(\varepsilon_1/\varepsilon_F)^2\approx10^{-10}$。可见，由于泡利原理的限制，虽然电子的总数很大，但能够因碰撞而改变其状态的电子数却非常少，所以在

低温下观察到很大的平均自由程是可以理解的。在这种意义上可以说，对电导率起主要作用的是费密面附近的电子，其数目是电子总数的很少一部分。

（三）电阻率与温度的关系

金属的电阻率可以分为两部分

$$\rho=\rho_0+\rho_i \tag{4.49}$$

ρ_i是由于电子与声子的碰撞引起的，称为本征电阻，它与温度有关，随温度的降低而减少，当 $T\to 0$ K时，$\rho_i\to 0$。ρ_0是电子同杂质或缺陷的碰撞引起的，与温度无关，当$T\to 0$K时，$\rho\to\rho_0$，称为剩余电阻。这种现象是总结实验结果发现的，称为马梯森定则，一般金属的电阻随温度变化关系如图4.5所示，在高温下 $\rho\propto T$，在低温下 $\rho\propto T^5$。

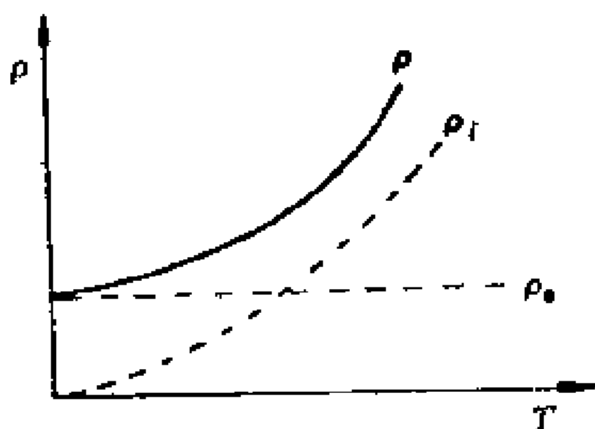


图4.5 金属电阻随温度变化的一般关系

考虑电子与声子的碰撞，电子的平均自由程和声子数成反比，高温 $T\gg\Theta_D$时，声子数正比于 T，所以 $\rho\propto 1/l\propto T$。

低温 $T\ll\Theta_D$时，根据德拜近似，$C_l\propto T^3$，所以声子数正比于 T^3。但在分析低温电阻时必须考虑电子被声子散射

的特点。低温下长波声子被激发，声子的能量很小，一般在10^{-2}eV 以下，而费密面附近电子的能量约为几个电子伏，比声子能量大得多，可以认为电子与声子的碰撞是弹性的。电子因碰撞而改变运动方向，波矢的大小仍保持不变，$k=k'$，由动量守恒$\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}'$，得出

$$2k\sin\frac{\theta}{2}=q \tag{4.50}$$

θ 为电子波矢$\boldsymbol{k}$和$\boldsymbol{k}'$的夹角。因为 $q\ll k$，所以 $\sin\frac{\theta}{2}\ll 1$，$\theta\approx q/k$。每次撞碰使电子在原来运动方向的动量损失为

$$\hbar k(1-\cos\theta)\approx\hbar k\frac{\theta^2}{2} \tag{4.51}$$

电阻率ρ应正比于$\theta^2\approx q^2/k^2$，对于低温下的长波声子，ω与q 近似成线性关系，且 $\hbar\omega\approx k_BT$，所以 $q\propto T$。总之，电阻率ρ既正比于声子数又正比于q^2，于是有

$$\rho\propto T^3\cdot T^2=T^5 \tag{4.52}$$

比较准确的理论亦得出T^5的规律。

4.5 金属的热导率

在绝缘体晶体中，热传导主要通过声子来实现，但在常温下纯金属的热导率要比绝缘体的热导率高1～2个数量级，因而可以认为金属的热传导主要由自由电子起作用。金属的电导率和热导率都决定于自由电子，它们之间必然存在一定的关系。

利用普通气体的热导率公式，可以将自由电子气体的热

导率写为

$$K=\frac{1}{3}C_e v_F l=\frac{1}{3}C_e v_F^2 \tau \tag{4.53}$$

C_e 为电子比热，v_F 为费密速度，l 为电子的平均自由程，$l=v_F\tau$，τ 为弛豫时间。由式（4.45）和式（4.53），就得到K与σ的比值为

$$\frac{K}{\sigma}=\frac{2}{3}\cdot\frac{C_e \varepsilon_F}{ne^2}=\frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 T \tag{4.54}$$

它与温度的一次方成正比，这个关系称为维德曼-夫兰兹定律。比值

$$L=\frac{K}{\sigma T}=\frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2=2.45\times10^{-8}\mathrm{W\cdot\Omega\cdot K^{-2}} \tag{4.55}$$

是一个与金属无关的常数，称为洛伦兹数。

在高温 $T\gg\Theta_D$时，维德曼-夫兰兹定律与实验符合，但在中温和低温范围内，实验测得的许多金属的 L 与温度有关。这是因为在电导和热导中电子的弛豫过程不同。在电场作用下，k 空间中电子的分布整体发生移动，由于电子的散射最后达到稳定，产生一定的电流。但热导与电导不同，在热传导实验中并没有电流，电子在空间中仍保持原来的对称分布，只是相同数量的“热”电子和“冷”电子向相反方向输运，产生“热”流。因此，在这两种情形中电子应有不同的弛豫时间。但在导出式（4.54）时却假定K和 σ 中的 τ 相同而消去，这是不精确的。

4.6 霍尔效应

若在一块长方形截面的金属上同时施加电场 E_x 和垂直于它的磁场B. 如图 4.6 所示，则电子受电场作用产生的漂移运动因受洛伦兹力而偏转，将在垂直于 E_x和B的方向上产

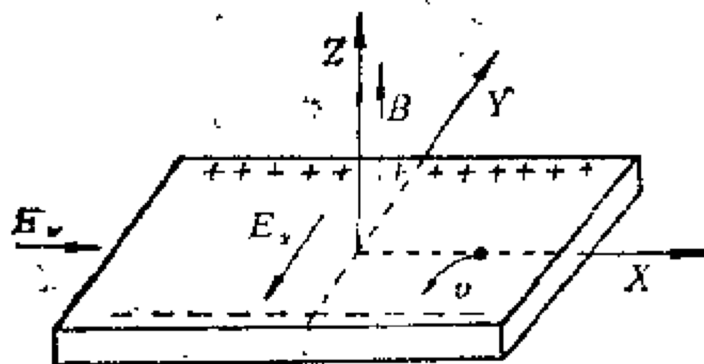


图4.6 霍尔效应示意图

生横向电场 E_y，这种现象称为霍尔效应. E_y 称为霍尔电场，它对电子的作用与洛伦兹力平衡，使得只有沿x 方向有电流流动，它的大小应正比于磁场B及电流密度 j_x. 物理量

$$R_H=\frac{E_y}{j_x B} \tag{4.56}$$

称为霍尔系数.

从图 4.6 看出，如果电流的载流子是电子，那么电子的漂移速度沿负 x 方向，E_y就沿负y方向，R_H是负的. 相反，如果载流子带正电荷，则 R_H 是正的. 测量霍尔系数就可以决定载流子带电的符号，这显然是一个非常重要结果. 实验发现，有些金属如 Be，Zn，Cd等，其霍尔系数是正的. 这意味着在这些金属中载流子带有与电子相反的电荷，这是自由电子模型所不能解释的，我们将在能带理论中说明这个问

题。

为了计算霍尔系数，我们把自由电子在电场 **E** 和磁场 **B** 同时作用下的运动方程写为

$$m\left(\frac{d}{dt}+\frac{1}{\tau}\right)\boldsymbol{v}=-e(E+\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}) \qquad (4.57)$$

其中 τ 为电子的弛豫时间，这一项表示电子运动过程中的碰撞效应。设B沿Z方向，则上式可具体写为分量形式，

$$\begin{aligned}
m\left(\frac{d}{dt}+\frac{1}{\tau}\right)v_x &= -e(E_x+Bv_y)\\
m\left(\frac{d}{dt}+\frac{1}{\tau}\right)v_y &= -e(E_y-Bv_x) \qquad (4.58)\\
m\left(\frac{d}{dt}+\frac{1}{\tau}\right)v_z &= -eE_z
\end{aligned}$$

在达到稳定状态后，$\boldsymbol{v}$的时间导数为零，于是

$$\begin{aligned}
v_x &= -\frac{e\tau}{m}E_x-\omega_c\tau v_y\\
v_y &= -\frac{e\tau}{m}E_y+\omega_c\tau v_x \qquad (4.59)\\
v_z &= -\frac{e\tau}{m}E_z
\end{aligned}$$

其中 $\omega_c=eB/m$。称为回旋频率。

在霍尔效应的实验中，$E_z=0$，$j_y=0$，由式(4.59)得到

$$j_x=-nve_x=\frac{ne^2\tau}{m}E_x \qquad (4.60)$$

$$j_y=-nev_y=\frac{ne^2\tau}{m}E_y+\omega_c\tau j_x=0 \qquad (4.61)$$

由此很出

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B} = -\frac{1}{ne} \tag{4.62}$$

式中 e 是电子电荷的绝对值，所以载流子是电子时，R_H 是负的。R_H 与载流子密度 n 成反比，通过 R_H 的测量还可以确定 n。

4.7 等离子体振荡

等离子体是由密度相当高的自由正、负电荷所组成的气体，正、负带电粒子的数目几乎相等，内部不形成空间电荷。在高温热电离的气体以及气体放电中最先观察到这种状态。在金属中，我们把价电子看成是在均匀正电荷背景中运动的电子气体，这实际上是一种等离子体。如果考虑到电子之间存在库仑作用，这种作用是长程的，那么可以预料，电子气体的运动会显示出某种集体相关的性质，就是在平衡态附近产生集体振荡。

（一）等离子体振荡频率

由于电的干扰或热起伏，金属中电子密度分布不是均匀的。设想在某一区域电子密度低于平均密度，此时正电荷背景便处于未被中和的状态，于是对近邻的电子产生吸引力，有恢复中和状态的趋势。但是被吸引的电子由于获得附加的动量使原来缺少负电荷的区域又聚集过多的负电荷，然后由于电子之间的排斥使电子再度离开此区域，如此反复便产生振荡。这是一种纵振动，称为等离子体振荡。

为了求出振荡频率，我们考虑如图 4.7 所示的简化模

型，在一薄片状金属中，电子气体整体相对于正电荷背景移动，图4.7（a）表示移动前金属是电中和的，图4.7（b）表示发生相对位移 u，则在一表面上出现负电荷区而在另一表面上出现正电荷区，中间部分仍保持电中和状态。在表面上

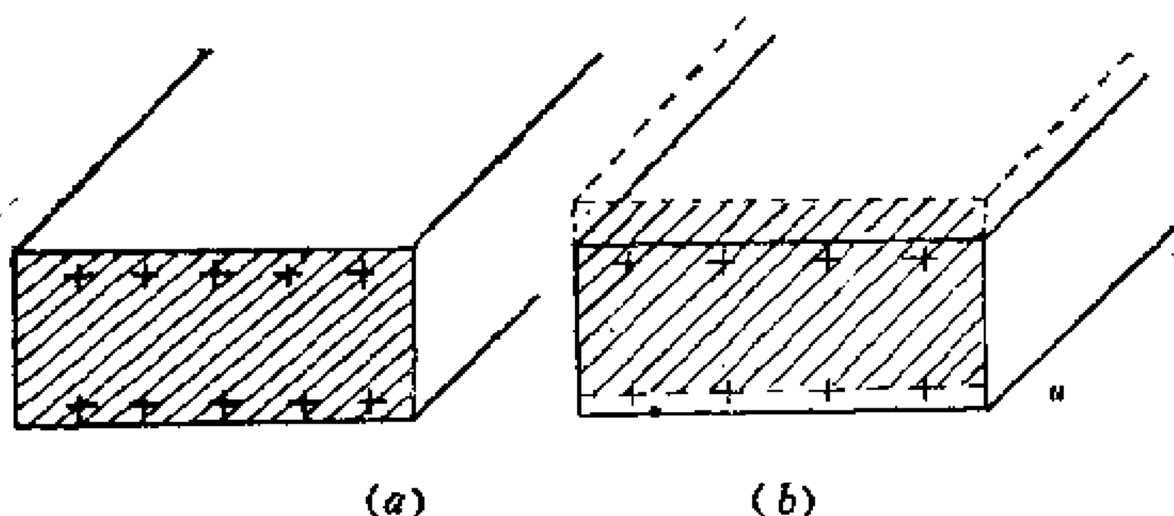


图4.7　金属片中电子气体相对正电荷背景移动

产生的电荷面密度为 $\sigma=\pm neu$，n 为电子的平均密度，在体内产生电场 $E=neu/\varepsilon_0$。于是，单位体积电子气体的运动方程为

$$nm\frac{d^2u}{dt^2}=-\frac{1}{\varepsilon_0}n^2e^2u \tag{4.63}$$

令

$$\omega_p=\left(\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}\right)^{1/2} \tag{4.64}$$

则上式变为

$$\frac{d^2u}{dt^2}+\omega_p^2u=0 \tag{4.65}$$

这正好是频率为 ω_p 的简谐振子的运动方程，描述金属中电

子气体以频率ω_p所作的纵集体振荡。

（二）等离激元

等离子体振荡的能量是量子化的，其量子 $\hbar\omega_p$ 称为等离激元，是金属电子气体的一个集体激发的量子。在一般金属中，$n\approx10^{29}m^{-3}$，由式（4.64）得 $\omega_p\approx10^{16}S^{-1}$，频率是很高的。$\hbar\omega_p\approx10\text{eV}$，这种高能量的等离激元是难以被热激发的。但当一束快速电子，其能量为几千电子伏，穿过金属薄膜时，可以激发等离子体振荡。由于振荡能量的量子化，穿

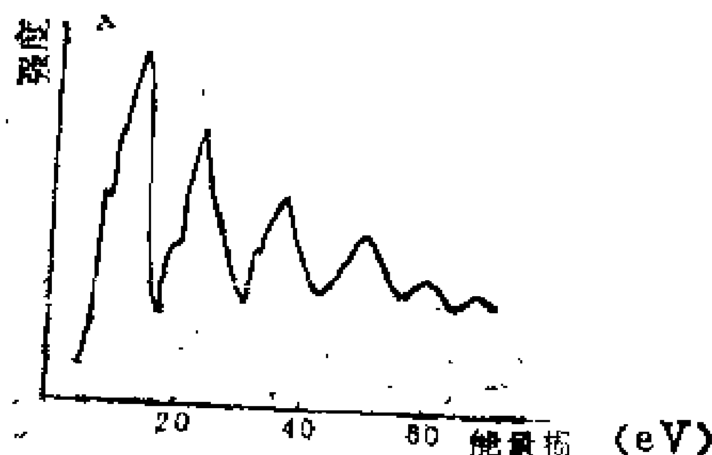


图4.8　快速电子穿过薄膜的能量损失

过金属膜的电子，其能量的损失为 $\hbar\omega_p$的整数倍，图4.8为Mg薄膜的实验结果。

（三）电子气体的光学性质

若电磁波的波长比电子之间的平均距离大得多，则可以把电子气体看成是一种介质，通过介电函数 $\varepsilon(\omega)$ 来描述它的光学性质。在一弱的交变电场E中电子的运动方程为

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -eE \tag{4.66}$$

设x和E均含时间因子$e^{i\omega t}$，则上式给出

$$x = \frac{eE}{m\omega^2} \tag{4.67}$$

一个电子的偶极矩为$-ex$，而电子气体极化强度为

$$P = -nex = \frac{-ne^2}{m\omega^2}E \tag{4.68}$$

n 为电子的平均密度，于是

$$\begin{aligned}\varepsilon(\omega) &= 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E} \\ &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\end{aligned} \tag{4.69}$$

如果将这一结果用于金属，则对于频率在 ω_p 以下的电磁波，$\varepsilon(\omega)$ 是负的，波矢量为虚数，电磁波不能在金属中传播，完全被金属表面反射，从而金属具有光泽，而对于 $\omega>\omega_p$ 的电磁波则是透明的。由 ω_p 可以得出产生全反射的临界波长为

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} \tag{4.70}$$

c 为光速．只有当电磁波的波长小于 λ_p 时才能在金属中传播，否则将被全反射．由上式计算出碱金属的 λ_p 落在紫外波段内，这与实验观察到碱金属对于紫外光是透明的事实相符。

（四）屏蔽效应

在电子气体中，由于电子间的长程库仑作用，使得电子

密度的局域起伏和整个电子体系的集体运动联系起来，产生等离子体振荡．这种振荡的频率很高，一般难以激发，表明长程库仑作用很难表现出来．但与此密切相联系的是屏蔽效应，库仑排斥作用使电子排开近邻的电子，暴露出均匀的正电荷背景，在每个电子周围形式一个正电荷的屏蔽云，电子带着它的屏蔽电荷一起运动。这种受屏蔽的电子不是原来意义下的电子，而是一种准粒子，准粒子之间的相互作用不再是长程的，而是短程的。

若电荷 q 在r处产生的势为 $\phi(r)$，则由于库仑作用使电子气体的分布发生改变，在 r 处电子的密度为

$$n(r)=\int f(\varepsilon+e\phi(r))\ g(\varepsilon)d\varepsilon \tag{4.71}$$

式中$f(r)$ 为费密分布函数，e 为电子电荷的绝对值，$g(\varepsilon)$ 为自由电子的状态密度。当$e\phi(r)$ 很小时，上式可近似写为

$$n(r)=\int\left[f(\varepsilon)+e\phi(r)\frac{\partial f}{\partial\varepsilon}\right]g(\varepsilon)d\varepsilon$$

$$=n_0+e\phi(r)\int\frac{\partial f}{\partial\varepsilon}g(\varepsilon)d\varepsilon \tag{4.72}$$

利用$\frac{\partial f}{\partial\varepsilon}$具有 δ 函数的性质，上式可以近似算出，

$$n(r)=n_0+e\phi(r)g(\varepsilon_F)$$

其中 $g(\varepsilon_F)$ 为在费密能处的状态密度。第一项n为均匀电子密度，第二项表示电子密度的改变．由此可以得到在 r 处电荷密度的改变为

$$\rho(r)=q\delta(r)-e^2g(\varepsilon_F)\phi(r) \tag{4.73}$$

电势 $\phi(r)$ 应满足泊松方程

$$\nabla^2\phi(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\varepsilon_0}\left[-q\delta(\boldsymbol{r})+e^2 g(\varepsilon_F)\phi(\boldsymbol{r})\right] \tag{4.74}$$

将$\phi(\boldsymbol{r})$ 和$\delta(\boldsymbol{r})$ 展为付里叶级数：

$$\phi(\boldsymbol{r})=\frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3k\,\phi(\boldsymbol{k})\ e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{4.75}$$

$$\delta(\boldsymbol{r})=\frac{1}{(2\pi)^3}\int d\ \ k e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{4.76}$$

代入式（4.74）就可求出 $\phi(\boldsymbol{k})$，它是 $\phi(\boldsymbol{r})$ 的付里叶系数：

$$\phi(\boldsymbol{k})=\frac{q}{\varepsilon_0(k^2+k_s^2)} \tag{4.77}$$

其中

$$k_s^2=\frac{e^2}{\varepsilon_0}g(\varepsilon_F)=\frac{1}{\varepsilon_0}\frac{mk_F}{\pi^2\hbar^2} \tag{4.78}$$

再将 $\phi(\boldsymbol{k})$ 代回到式（4.75），即得

$$\begin{aligned}\phi(\boldsymbol{r})&=\frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3k\frac{q}{\varepsilon_0(k^2+k_s^2)}e^{j\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\\&=\frac{q}{(2\pi)^3\varepsilon_0}\int_0^\infty dk\frac{2\pi k^2}{k^2+k_s^2}\int_{-1}^{1}e^{ikr\cos\theta}d(\cos\theta)\\&=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q}{r}\ e^{-k_s r}\end{aligned} \tag{4.79}$$

$\phi(\boldsymbol{r})$ 称为屏蔽库仑势，它与电荷 q 在真空中产生的势相比多了一个屏蔽因子 $e^{-k_s r}$，反映电子气体对 q 的屏蔽作用。

因此，由于屏蔽，电子之间的库仑作用能为

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}\ e^{-k_s r} \tag{4.80}$$

屏蔽效应的大小取决于屏蔽长度$1/k_s$，由式（4.78）和式（4.17）看出，k_s决定于电子密度。在普通金属的电子密度下，屏蔽长度的数量级约为1Å，因而准粒子之间的作用是短程的。电子密度愈高屏蔽效应愈大。

习　　题

4.1 已知以下金属的电子密度n（cm^{-3}）：

	Li	Na	Cu
n：	4.70×10^{22}，	2.65×10^{22}，	8.45×10^{22}

试计算这些金属的费密能ε_F。

4.2 试证明在绝对零度时自由电子气体中每电子的平均动能为$(2.21/r_s^2)\ Ry$，其中$1Ry=me^2/2\hbar^2$，$r_s a_0=(3/4\pi n)^{1/3}$，a_0为玻尔半径。

4.3 证明二维自由电子气体的化学势为

$$\mu(T)=k_BT\ \ln\left(e^{\pi n\hbar^2/mk_BT}-1\right)$$

n为单位面积上的电子数。

4.4 若费密面恰好与面心立方晶格的第一布里渊区的六角形边界内切，试计算费密面内所能容纳的电子数，并算出每个原子必需提供几个价电子。

4.5 若金属中电子的碰撞阻力可用$-P/\tau$来表示，P是电子的动量，试求金属在交变电场中的电导率和介电函数。

第五章 能　带

晶体可以看成是由大量价电子与离子所组成的体系，电子在离子有规则排列的晶格空间中运动。自由电子模型不考虑电子与晶格离子的作用，因而不能体现出晶体的基本特征，虽然它可以说明金属具有良好的导电和导热性质，但却不能说明为什么晶体可以区分为导体、半导体与绝缘体这样的基本问题。考虑到晶格周期场作用而建立起来的能带理论，可以对晶体的许多现象给出正确的解释，它是目前研究固体电子状态的最重要的理论。本章中，我们着重介绍能带理论的基本假定及所得到的带有普遍意义的结果。

5.1 单电子近似

为了研究晶体中的电子状态，可暂不考虑晶格振动，假定离子处在晶格平衡位置上，电子在晶格离子所产生的周期性势场中运动。由于电子的数目很大，电子除了受晶格周期场的作用外还受到其余电子的作用，这是一个很复杂的不可能严格求解的多电子问题。目前解决这个问题的最有效的方法就是采用单电子近似。

由于电子之间的相互作用，一个电子所受到的势场必然与其它电子的位置及所处的状态有关，因而所有电子的运动都是互相关联着的。但是，如果用某种平均作用来近似代替电子间的相互作用，使作用在每个电子上的势场只与该电子

的位置有关，而与其它电子的位置及状态无关，那么就可以近似认为晶体中每个电子都处在同样的势场中运动。这样便把一个多电子问题简化为单电子问题，这种近似称为单电子近似。

单电子所满足的薛定谔方程为

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]\Psi(\boldsymbol{r})=E\Psi(\boldsymbol{r}) \tag{5.1}$$

第一项是电子的动能，$V(\boldsymbol{r})$ 是单电子有效势，它包含晶格离子以及电子的平均作用所产生的势场。由于晶体结构的周期性，在不同原胞的相应点上电子所受到的场具有周期性，如图5.1所示，它满足条件

$$V(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R})=V(\boldsymbol{r}) \tag{5.2}$$

其中

$$\boldsymbol{R}=n_1\boldsymbol{a}_1+n_2\boldsymbol{a}_2+n_3\boldsymbol{a}_3$$

为晶格平移矢量，$\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$，是晶格的基矢，n_1，n_2，n_3为整数。

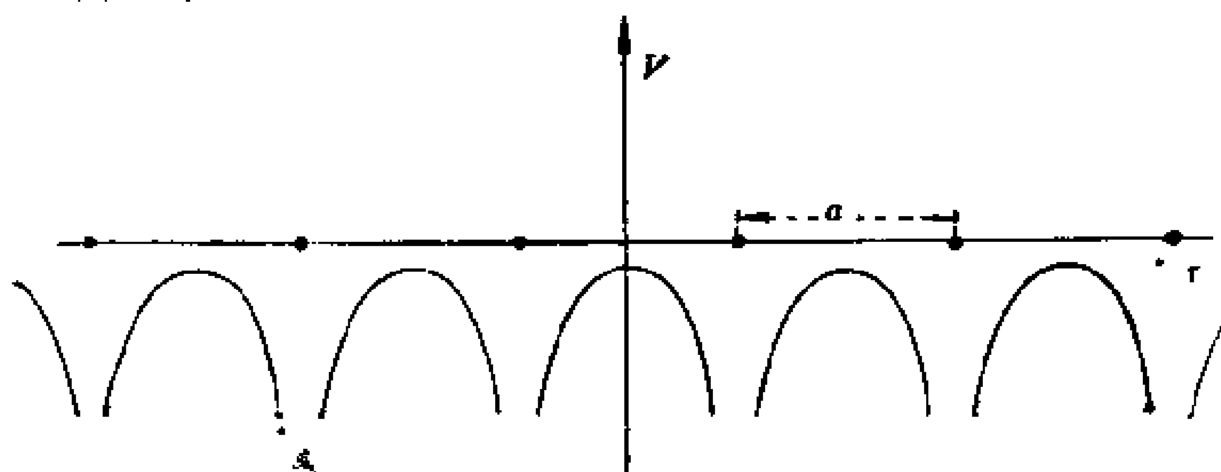


图5.1　晶格周期场示意图

下面将要证明，由单电子薛定谔方程式（5.1）所确定的电子能谱，与自由电子不同，分为许多能带，每个能带内含有许多准连续的能级，能带之间的能量区域称为禁带。这种建立在单电子近似基础之上的晶体电子状态理论通常称为能带理论，它包含以下两个基本假定：

1. 晶格具有严格的周期性，晶格振动对电子状态的影响可以当作微扰来处理。

2. 电子间的相互作用用平均作用代替，电子之间是完全独立的，每个电子都满足相同的薛定谔方程式（5.1），所以电子在状态中的分布仍服从费密一狄喇克统计分布律。

5.2 布洛赫定理

布洛赫证明了一条非常重要的定理：含有晶格周期场的单电子哈密顿

$$H=\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r}) \tag{5.3}$$

的本征函数$\Psi(\boldsymbol{r})$可以写成下面的形式，

$$\Psi(\boldsymbol{r})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u(\boldsymbol{r}) \tag{5.4}$$

其中 $u(\boldsymbol{r})$ 是一个具有晶格周期性的函数，$u(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R})=u(\boldsymbol{r})$，$\boldsymbol{k}$是一个实数矢量。

（一）布洛赫定理的证明

对于每一个晶格平移矢量$\boldsymbol{R}$，定义平移算符$T(\boldsymbol{R})$，它作用在任意函数$f(\boldsymbol{r})$上时，使变量$\boldsymbol{r}$变为$\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}$，

$$T(\boldsymbol{R})f(\boldsymbol{r})=f(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}) \tag{5.5}$$

因为单电子哈密顿H具有晶格的周期性，$H(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R})=H(\boldsymbol{r})$，所以

$$
\begin{aligned}
& T(\boldsymbol{R})H(\boldsymbol{r})\Psi(\boldsymbol{r}) \\
=& H(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R})\Psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R})=H(\boldsymbol{r})T(\boldsymbol{R})\Psi(\boldsymbol{r})
\end{aligned} \tag{5.6}
$$

$T(\boldsymbol{R})$和H是对易的，

$$
T(\boldsymbol{R})H=HT(\boldsymbol{R}) \tag{5.7}
$$

此外，两个平移算符的相继作用与平移的先后次序无关，即

$$
\begin{aligned}
T(\boldsymbol{R})T(\boldsymbol{R}')f(\boldsymbol{r}) &= T(\boldsymbol{R}')T(\boldsymbol{R})f(\boldsymbol{r}) \\
&= f(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}+\boldsymbol{R}')
\end{aligned} \tag{5.8}
$$

平移算符之间可以对易

$$
T(\boldsymbol{R})T(\boldsymbol{R}')=T(\boldsymbol{R}')T(\boldsymbol{R}) \tag{5.9}
$$

式（5.7）和（5.9）说明，H 和所有晶格平移算符T（$\boldsymbol{R}$）互相对易，所以它们可以有共同的本征函数。我们选择函数Ψ（$\boldsymbol{r}$）使它同时满足

$$
\begin{aligned}
& H\Psi(\boldsymbol{r})=E\Psi(\boldsymbol{r}) \\
& T(\boldsymbol{R})\Psi(\boldsymbol{r})=C(\boldsymbol{R})\Psi(\boldsymbol{r})
\end{aligned} \tag{5.10}
$$

$C(\boldsymbol{R})$为平移算符T（$\boldsymbol{R}$）的本征值。根据式（5.8），有

$$
\begin{aligned}
T(\boldsymbol{R})T(\boldsymbol{R}')\Psi(\boldsymbol{r}) &= T(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{R}')\Psi(\boldsymbol{r}) \\
&= C(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{R}')\Psi(\boldsymbol{r})
\end{aligned} \tag{5.11}
$$

而

$$
T(\boldsymbol{R})T(\boldsymbol{R}')\Psi(\boldsymbol{r})=C(\boldsymbol{R})C(\boldsymbol{R}')\Psi(\boldsymbol{r}) \tag{5.12}
$$

所以

$$C(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{R}')=C(\boldsymbol{R})C(\boldsymbol{R}') \tag{5.13}$$

因为 $\Psi(\boldsymbol{r})$ 和$\Psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R})=C(\boldsymbol{R})\ \Psi(\boldsymbol{r})$ 都是H的本征函数，故要求它们都满足归一化条件，即要求

$$|\ C(\boldsymbol{R})\ |^2=1 \tag{5.14}$$

根据式（5.13）和（5.14），$C(\boldsymbol{R})$ 的一般形式可以选为

$$C(\boldsymbol{R})\ =e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}} \tag{5.15}$$

其中

$$\boldsymbol{k}=k_1\boldsymbol{b}_1+k_2\boldsymbol{b}_2+k_3\boldsymbol{b}_3 \tag{5.16}$$

为一实数矢量，$\boldsymbol{b}_1$，$\boldsymbol{b}_2$，$\boldsymbol{b}_3$为倒格子基矢。将式（5.15）代入式（5.10），便得到

$$\Psi\ (\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R})\ =e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}\Psi(\boldsymbol{r}) \tag{5.17}$$

表明在周期场中，单电子波函数 $\Psi(\boldsymbol{r})$ 平移任意晶格平移矢量 $\boldsymbol{R}$后，波函数只相差一个模量为 1 的位相因子。利用这一性质，我们可以定义一个新的函数

$$u(\boldsymbol{r})\ =e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\Psi(\boldsymbol{r}) \tag{5.18}$$

它具有晶格的周期性，因为

$$\begin{aligned} u(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R})\ &=e^{-i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R})}\Psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}) \\ &=e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}\Psi(\boldsymbol{r})=u(\boldsymbol{r}) \end{aligned} \tag{5.19}$$

所以波函数Ψ（$\boldsymbol{r}$）就可以表示为式（5.4）的形式。这就是布洛赫定理，式（5.17）是布洛赫定理的另一种形式，与

式（5.4）是等价的。

满足式（5.4）或式（5.17）的 $\Psi(r)$ 是晶格周期场中单电子波函数的一般形式，通常称为布洛赫函数，被它所描述的电子称为布洛赫电子。和自由电子的波函数比较，布洛赫函数多了一个周期函数 $u(r)$，可以形象地把它看成是被周期函数调幅的平面波，而且

$$|\Psi(r+R)|=|\Psi(r)|^2=|u(r)|^2 \tag{5.20}$$

电子在各个原胞的对应点上出现的几率是相同的。

（二）波矢 k 的意义

在布洛赫函数中含有波矢 k，它是一个实数矢量，起着标志电子状态的量子数的作用，波函数和能量本征值都与 k 有关，不同的k表示不同的状态。为明确起见，在Ψ和E上都加上一个指标k而写为

$$\Psi_k(r)=e^{ik\cdot r}u_k(r) \tag{5.21}$$

$$H\Psi_k(r)=E(k)\Psi_k(r) \tag{5.22}$$

在自由电子的波函数中，波矢k有明确的物理意义，$\hbar k$ 是自由电子动量的本征值。但布洛赫函数不是动量的本征函数，因为

$$-i\hbar\nabla\Psi_k(r)\neq\hbar k\Psi_k(r) \tag{5.23}$$

所以 $\hbar k$ 不是电子的真实动量，它只是一个具有动量量纲的量。在研究电子在外场作用下的运动以及电子与声子、光子的相互作用时，将发现 $\hbar k$ 起着电子动量的作用，通常称它

为电子的“准动量”或“晶体动量”。

（三）周期性边界条件

波矢 $\boldsymbol{k}$ 的取值要由边界条件来确定。我们仍取周期性边界条件，要求 $\Psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 满足

$$\Psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+N_i\boldsymbol{a}_i)=\Psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}),\ i=1,\ 2,\ 3 \quad (5.24)$$

其中N_1，N_2，N_3分别为沿基矢 $\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$ 方向晶体所包含的原胞数，原胞总数为$N=N_1N_2N_3$。将布洛赫函数代入式（5.24），可求出$\boldsymbol{k}$的取值为

$$\boldsymbol{k}=\frac{l_1}{N_1}\boldsymbol{b}_1+\frac{l_2}{N_2}\boldsymbol{b}_2+\frac{l_3}{N_3}\boldsymbol{b}_3 \quad (5.25)$$

l_1，l_2，l_3为整数。这说明波矢$\boldsymbol{k}$的端点在倒易空间中的分布是均匀的，每一点都落在以$\boldsymbol{b}_1/N$，$\boldsymbol{b}_2/N$，$\boldsymbol{b}_2/N_3$ 为棱边的平行六面体的顶角上。每个状态代表点在倒易空间中所占的体积为

$$\frac{\boldsymbol{b}_1}{N_1}\cdot\left(\frac{\boldsymbol{b}_2}{N_2}\times\frac{\boldsymbol{b}_3}{N_3}\right)=\frac{(2\pi)^3}{V} \quad (5.26)$$

V是晶体的体积，考虑到每个$\boldsymbol{k}$所代表的状态可以有两种自旋状态，所以在体积元d^3k范围内的状态数为$2Vd^3k/(2\pi)^3$。

5.3 能带及其表示图式

为了便于讨论晶格周期场中的单电子能谱的一般性质，我们将单电子薛定谔方程式（5.1）变为动量表象。$\Psi(\boldsymbol{r})$可展为付里叶级数

$$\Psi(r) = \sum_{k} C(k)e^{ikr} \tag{5.27}$$

如果要求 $\Psi(r)$ 满足周期性边界条件，则 k 的取值就由式(5.25)决定。平面波 e^{ikr} 是动量的本征函数，系数 $C(k)$ 就是动量表象中电子的波函数。晶格周期场 $V(r)$ 也可展为

$$V(r) = \sum_{G} V(G)\, e^{iG\cdot r} \tag{5.28}$$

G 为倒格矢，系数 $V(G)$ 由下式决定，

$$V(G) = \frac{1}{V}\int_{V} e^{-iG\cdot r}V(r)d\tau \tag{5.29}$$

V 是晶体的体积。势场 $V(r)$ 应为实数，$V^*(r)=V(r)$，所以 $V(G)$ 必须满足

$$V^*(-G)=V(G) \tag{5.30}$$

将 $\Psi(r)$ 和 $V(r)$ 的展开式代入式(5.1)，得到

$$\sum_{k}(E^0(k)-E)\,C(k)\,e^{ik\cdot r}$$

$$+\sum_{k}\sum_{G} V(G)C(k)e^{i(k+G)\cdot r}=0 \tag{5.31}$$

其中

$$E^0(k)=\frac{\hbar^2k^2}{2m} \tag{5.32}$$

用 $e^{-ik'\cdot r}$ 乘以上式然后对晶体体积作积分，利用平面波的正交条件

$$\int_{V} e^{i(k-k')\cdot r}\,d\tau = V\delta_{k-k'} \tag{5.33}$$

就得到

$$[E^0(\boldsymbol{k}')-E]C(\boldsymbol{k}')+\sum_{G}V(\boldsymbol{G})C(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{G})=0$$

$$(5.34)$$

令$\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G}$，$\boldsymbol{G}$取遍所有的倒格矢，上式变为

$$[E^0(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G})-E]\ C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G})$$

$$+\sum_{G}V(\boldsymbol{G}'-\boldsymbol{G})C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G}')=0 \qquad (5.35)$$

这就是在动量表象中的单电子薛定谔方程。

对于每一个$\boldsymbol{k}$，上式都含有未知量$C(\boldsymbol{k})$，$C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G}_1)$，$C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G}_2)$，…，$C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G}_m)$，…，它们的变量彼此之间都相差一个倒格矢，当式中的$\boldsymbol{G}$取不同值时便得到这些未知量所满足的方程式。因此，式（5.35）是一个决定所有$C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G})$的联立方程组。一旦决定了这些$C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G})$，波函数$\Psi(\boldsymbol{r})$就可以表示为

$$\Psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=\sum_{G}C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G})e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{r}} \qquad (5.36)$$

对$\boldsymbol{G}$的求和取遍所有倒格矢。若令

$$u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=\sum_{G}C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G})\ e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}} \qquad (5.37)$$

则有

$$\Psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \qquad (5.38)$$

不难验证

$$u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R})=u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \qquad (5.39)$$

说明由式（5.36）所表示的$\Psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$满足布洛赫定理。

（一）能带

方程组（5.35）有非零解的条件是它的系数行列式△为零，△中包含能量本征值E和$\boldsymbol{k}$，由条件

$$\triangle(E,\ \boldsymbol{k})=0 \tag{5.40}$$

可以解出许多解 $E_n(\boldsymbol{k})$，$n=1,\ 2,\ \cdots$，每个能量都是$\boldsymbol{k}$的函数。再由方程组(5.35)可以决定 $C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G})$ 从而得到$\Psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$。这样，原则上可以得出 $E_n(\boldsymbol{k})$ 和相应的$\Psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$。每一个 $E_n(\boldsymbol{k})$都包含由$\boldsymbol{k}$的不同取值所对应的许多能级，称为一个能带，$E_n(\boldsymbol{k})$ 的总体称为晶体的能带结构。相邻$\boldsymbol{k}$值之间相差非常小，$E_n(\boldsymbol{k})$ 可以近似看成是$\boldsymbol{k}$的连续函数。指标n代表能带的编号，相邻两个能带之间可能出现能量间隙，称为禁带。

若将方程组（5.35）中的$\boldsymbol{k}$换为$\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}$，则因为任何两个倒格矢之和必定得出另一个倒格矢，所以替换的结果只是改变方程组中各方程式的顺序，整个方程组不变。因此，对于$\boldsymbol{k}$和$\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}$，应有相同的解，即

$$\begin{aligned}E_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})&=E_n(\boldsymbol{k})\\ \Psi_{n\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{r})&=\Psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\end{aligned} \tag{5.41}$$

能带是$\boldsymbol{k}$的周期函数，与倒格子有相同的周期性。

将布洛赫函数直接代入式(5.22)得到 $u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 所满足的方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla^2+2i\boldsymbol{k}\cdot\nabla)+V(\boldsymbol{r})\right]u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$$

$$=\left[E(\boldsymbol{k})-E^0(\boldsymbol{k})\right]u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \tag{5.42}$$

两边取复数共轭，得

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla^2-2i\cdot\boldsymbol{k}\nabla)+V(\boldsymbol{r})\right]u_{\boldsymbol{k}}^*(\boldsymbol{r})$$

$$=\left[E(\boldsymbol{k})-E^0(\boldsymbol{k})\right]u_{\boldsymbol{k}}^*(\boldsymbol{r}) \qquad (5.43)$$

在式（5.42）中，将$\boldsymbol{k}$换为$-\boldsymbol{k}$，得到$u_{-\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$所满足的方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla^2-2i\boldsymbol{k}\cdot\nabla)+V(\boldsymbol{r})\right]u_{-\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$$

$$=\left[E(-\boldsymbol{k})-E^0(\boldsymbol{k})\right]u_{-\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \qquad (5.44)$$

比较式（5.43）和(5.44)不难看出，$u_{\boldsymbol{k}}^*(\boldsymbol{r})$和$u_{-\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$满足相同的微分方程，所以对任何一个能带都有

$$E_n(\boldsymbol{k})=E_n(-\boldsymbol{k}) \qquad (5.45)$$

每个能带都是$\boldsymbol{k}$的偶函数。

既然$E_n(\boldsymbol{k})$和$\Psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$都是$\boldsymbol{k}$的周期函数，那么把$\boldsymbol{k}$限制在一个布里渊区内变动，就能给出全部独立的状态。前面已指出，每一个布里渊区中所含$\boldsymbol{k}$的数目恰好等于晶体的原胞数N。由此得到一个重要的结论：在每个能带中波函数$\Psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$的数目共有$N$个，考虑到电子自旋后，每个能带共有$2N$个状态。

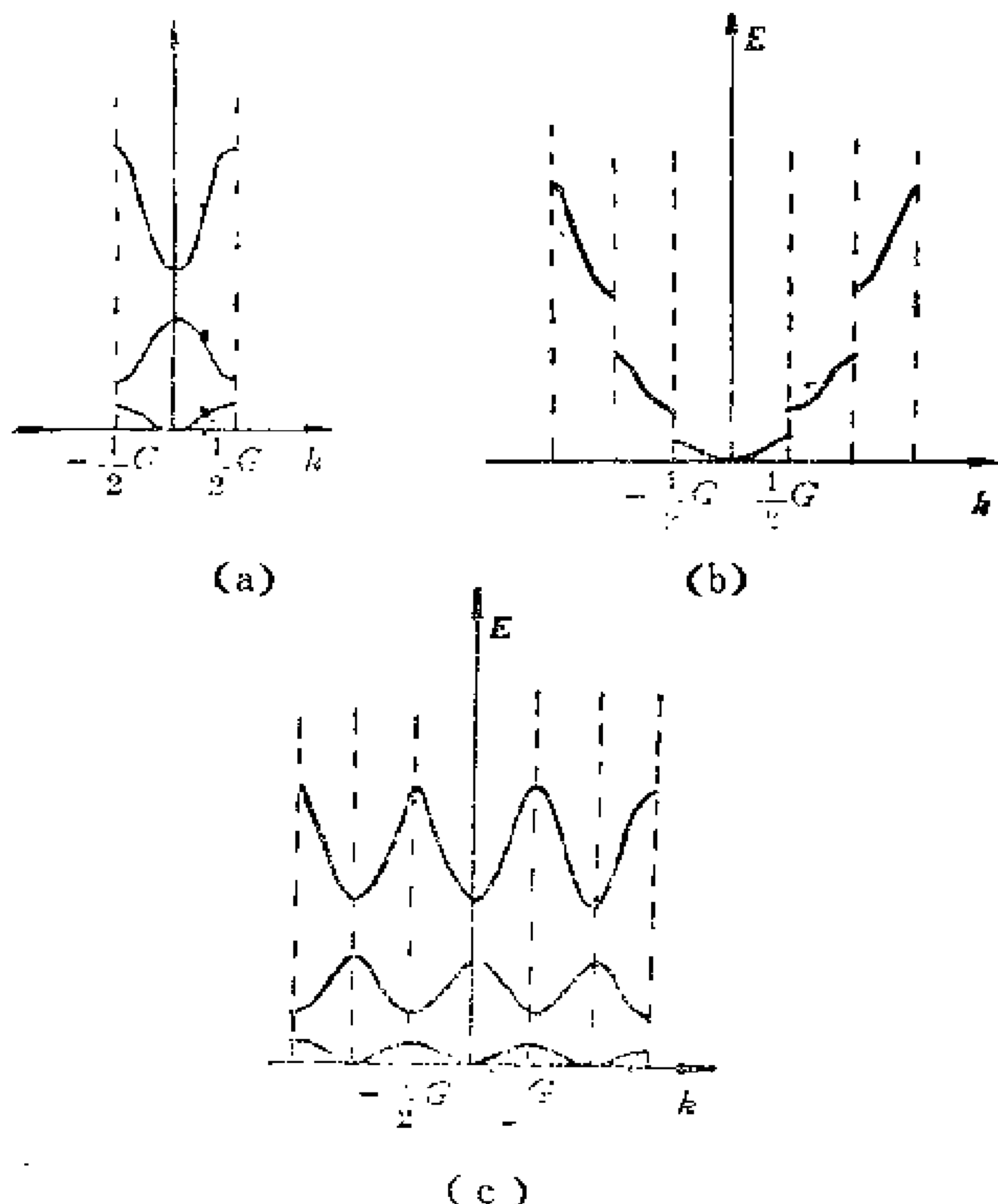
（二）能带的表示图式

根据能带$E_n(\boldsymbol{k})$是$\boldsymbol{k}$的周期函数这一特点，表示$E_n(\boldsymbol{k})$与$\boldsymbol{k}$的函数关系有三种图式，简约区图式、扩展区图式和重

复区图式。

（1）简约区图式

把k限制在第一布里渊区内（称为简约波矢），这时能量是k的多值函数，对于每一个k值，每一个能带都有相应的能量$E_1(k)$，$E_2(k)$，…，每个能带都在一个布里渊区（称为简约区）中表示出来，图5.2（a）是这种情况的一维



(a) 简约区图式　　(b) 扩展区图式　　(c) 重复区图式

图5.2　表示能带的三种图式

示意图．这种表示称为简约区图式，其特点是在简约区内给出能带结构的全貌。

（2）扩展区图式

按照能量从低到高的顺序，将各能带的 k 分别限制在第一，第二，…各布里渊区内，这样能量便是 k 的单值函数，一个布里渊区表示一个能带，如图5.2（b）所示。这种表示称为扩展区图式。

（3）重复区图式

将每个能带在第一布里渊区的图形周期性重复，如图5.2（c）所示，可以表现出能带是 k 的周期函数的特点．这种表示称为重复区图式。

5.4 近自由电子近似

近自由电子近似的基本思想是，认为金属中的价电子是在一个很弱的周期场中运动，价电子的行为很接近于自由电子．但与自由电子不同，价电子毕竟受到一个弱周期场的作用，可望得到一些新的结果，以解决自由电子的模型所遇到的困难．所谓弱的周期场，是指在$V(\boldsymbol{r})$ 的展开式

$$\begin{aligned} V(\boldsymbol{r}) &= \sum_{G} V(\boldsymbol{G})e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}} \\ &= V(0) + \sum_{G\neq 0} V(\boldsymbol{G})\, e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}} \\ &= V(0) + \Delta V(\boldsymbol{r}) \end{aligned} \tag{5.46}$$

中随位置变化的部分 $\Delta V(\boldsymbol{r})$ 与电子的动能相比很小，可以当作微扰来处理。

(一）非简并的情形

在零级近似下，不考虑$\Delta V(\boldsymbol{r})$，电子只受到常数场$V(0)$的作用，这是自由电子的情形．适当选取能量的零点使$V(0)=0$，这时电子的波函数和能量分别为

$$\Psi_{\boldsymbol{k}}^{0}(\boldsymbol{r})=Ce^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{5.47}$$

$$E^{0}(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m} \tag{5.48}$$

在弱周期场$\Delta V(\boldsymbol{r})$的作用下，波函数应满足布洛赫定理．我们将$\Psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$展为式(5.36) 的形式，其中展开系数$C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G})$由方程 (5.35) 决定．为了方便，我们将它们重新写出

$$\Psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=\sum_{G}C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G})\,e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{r}} \tag{5.49}$$

$$\begin{aligned}&\left[E^{0}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G})-E(\boldsymbol{k})\right]C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G})\\&\quad+\sum_{G'}V(\boldsymbol{G}'-\boldsymbol{G})C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G}')=0\end{aligned} \tag{5.50}$$

因$\Delta V(\boldsymbol{r})$很小，电子近似是自由的，可以认为在$\Psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$的展开系数$C(\boldsymbol{k})$，$C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G}_1)$，$C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G}_2)$，…中$C(\boldsymbol{k})$是主要的，其余比较小．由式 (5.50) 解出

$$C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G})=\sum_{G'}\frac{V(\boldsymbol{G}'-\boldsymbol{G})C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G}')}{E(\boldsymbol{k})-E^{0}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G})} \tag{5.51}$$

如果只保留$\boldsymbol{G}'=0$的项，并用$E^{0}(\boldsymbol{k})$代替$E(\boldsymbol{k})$，则由上式可得出$C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G})$的一级近似解

$$C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G})\approx\frac{V(-\boldsymbol{G})}{E^{0}(\boldsymbol{k})-E^{0}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G})}C(\boldsymbol{k}) \tag{5.52}$$

代入式（5.49）就得到一级近似的波函数

$$\Psi_{k}(r)=C(k)e^{ik\cdot r}\Big[1+\sum_{G\neq 0}\frac{V(-G)}{E^{0}(k)-E^{0}(k-G)}e^{iG\cdot r}\Big]$$

$$=e^{ik\cdot r}u_{k}(r) \qquad (5.53)$$

很容易验证$u_{k}(r)$具有晶格的周期性。

在式（5.50）中令$G=0$，有

$$[E^{0}(k)-E(k)]C(k)+\sum_{G}V(G)C(k-G)=0 \qquad (5.54)$$

将$C(k-G)$的一级近似解（5.52）代入上式，就得出E的二级近似为

$$E=E^{0}(k)+\sum_{G\neq 0}\frac{|V(G)|^{2}}{E^{0}(k)-E^{0}(k-G)} \qquad (5.55)$$

它适用的条件为

$$|E^{0}(k)-E^{0}(k-G)|\gg|V(G)| \qquad (5.56)$$

这时式（5.55）右边第一项$E^{0}(k)$的贡献是主要的，周期场的作用很微弱，电子的能量很接近于自由电子。但当k变到

$$E^{0}(k)\approx E^{0}(k-G_{n}) \qquad (5.57)$$

时，式(5.55)中的某一项的分母接近或等于零，该项趋于无穷大，不能认为是修正项。这时上述非简并微扰理论就不适用了。

（二）有简并的情形

满足条件（5.57）的波矢为

$$2\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{G}_n = G_n^2 \qquad (5.58)$$

这恰好是布里渊区的界面方程。只要波矢 $\boldsymbol{k}$ 的端点落在或接近布里渊区界面上时，式（5.55）就不适用了。这时 $C(\boldsymbol{k})$ 和$C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G}_n)$ 是两个简并的状态，所以零级近似波函数可以选为

$$\Psi_{\boldsymbol{k}}^0(\boldsymbol{r}) = C(\boldsymbol{k})e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} + C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G}_n)e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G}_n)\cdot\boldsymbol{r}} \qquad (5.59)$$

为了确定$C(\boldsymbol{k})$和$C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G}_n)$，在式（5.50）中分别令$\boldsymbol{G}=0$和$\boldsymbol{G}=\boldsymbol{G}_n$，并在求和项中只保留含有 $C(\boldsymbol{k})$ 和 $C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G}_n)$ 的项，便得到

$$\begin{aligned}&[E^0(\boldsymbol{k})-E(\boldsymbol{k})]C(\boldsymbol{k})+V(\boldsymbol{G}_n)C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G}_n)=0\\&[E^0(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G}_n)-E(\boldsymbol{k})]C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G}_n)+V^*(\boldsymbol{G}_n)C(\boldsymbol{k})=0\end{aligned} \qquad (5.60)$$

当满足条件

$$\begin{vmatrix} E^0(\boldsymbol{k})-E(\boldsymbol{k}), & V(\boldsymbol{G}_n) \\ V^*(\boldsymbol{G}_n), & E^0(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G}_n)-E(\boldsymbol{k}) \end{vmatrix} = 0 \qquad (5.61)$$

时，方程式（5.60）有解。由此得出

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}\left\{\left[E^0(\boldsymbol{k})+E^0(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G}_n)\right] \pm\left[[E^0(\boldsymbol{k})-E^0(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G}_n)]^2+4|V(\boldsymbol{G}_n)|^2\right]^{1/2}\right\} \qquad (5.62)$$

当波矢 $\boldsymbol{k}$ 落在布里渊区界面上时，$E^0(\boldsymbol{k})=E^0(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G}_n)$，上

式简化为

$$E_{\pm}=E^{0}(\boldsymbol{k})\pm|V(\boldsymbol{G}_{n})| \tag{5.63}$$

说明原来简并的状态受周期场的微扰作用后，能级发生劈裂

$$\Delta E=E_{+}-E_{-}=2|V(\boldsymbol{G}_{n})| \tag{5.64}$$

（三）能隙

综上所述，当电子的波矢 $\boldsymbol{k}$ 沿某一方向逐渐增大时，电子的能量随 $\boldsymbol{k}$ 的变化起初可以近似用自由电子的 $E^{0}(\boldsymbol{k})$ 来表示，随$\boldsymbol{k}$的增加，$E(\boldsymbol{k})$ 与$E^{0}(\boldsymbol{k})$ 的差别逐渐明显，当 $\boldsymbol{k}$ 落在布里渊区界面上时，出现大小为$2|V(\boldsymbol{G}_{n})|$ 的能隙，大体情况如图 5.3 所示。原来自由电子的连续能谱在弱周期

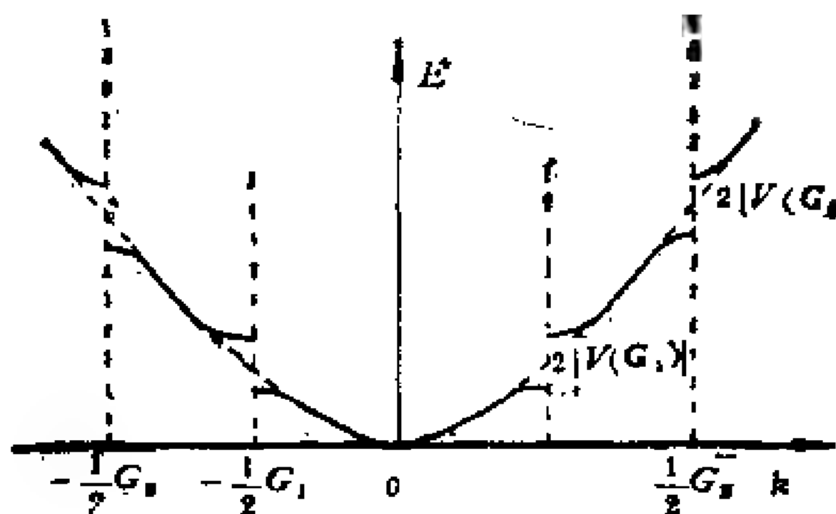


图5.3　近自由电子的$E\sim k$关系

场的作用下劈裂为被能隙所分开的许多能带。能隙的大小正比于周期场的付里叶分量的大小。在图 5.3 中采用了扩展区图式，将各个能带分别表示在不同的布里渊区内。对于一维

晶格，能隙就是禁带，但对于三维晶格，沿某一方向被禁止的能量在其它方向可能是允许的，所以 k 沿某一方向变动时所出现的能隙不一定就是禁带。

如何理解能隙的起因？在近自由电子近似中，以自由电子作为零级近似，其波函数为平面波，它在晶体中的传播就如同 x 射线通过晶体的情形一样，当波矢 k 不满足布喇格条件时，晶格的影响很弱，电子几乎不受阻碍地通过晶体，这时电子基本上是自由的，其能量由式(5.55) 给出。但当 k 满足条件 (5.58) 也就是满足布喇格条件时，电子波被晶格的某一族晶面所反射，这时需要考虑入射波与反射波的组合，亦即式 (5.59) 所示的波函数来描述电子的状态。将式(5.63)所示的两种能量代入式(5.60)，假定 $V(\boldsymbol{G}_n)V^*(\boldsymbol{G}_n)=|V(\boldsymbol{G}_n)|^2$，就可以得出

$$\frac{C(\boldsymbol{k})}{C(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G}_n)}=\begin{cases}1, & E_-=E^0(\boldsymbol{k})-|V(\boldsymbol{G}_n)| \\ -1, & E_+=E^0(\boldsymbol{k})+|V(\boldsymbol{G}_n)|\end{cases} \tag{5.65}$$

于是，相对于 E_+ 和 E_- 的波函数分别为

$$\begin{aligned}\psi_+ &\sim (1-e^{-i\boldsymbol{G}_n\cdot\boldsymbol{r}})e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \\ \psi_- &\sim (1+e^{-i\boldsymbol{G}_n\cdot\boldsymbol{r}})e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\end{aligned} \tag{5.66}$$

这两种状态所相应的电子密度分别为

$$\begin{aligned}\rho_+(\boldsymbol{r}) &\propto |\psi_+|^2 \propto \sin^2\frac{1}{2}\boldsymbol{G}_n\cdot\boldsymbol{r} \\ \rho_-(\boldsymbol{r}) &\propto |\psi_-|^2 \propto \cos^2\frac{1}{2}\boldsymbol{G}_n\cdot\boldsymbol{r}\end{aligned} \tag{5.67}$$

如图5.4所示，在状态 ψ_+ 中电子的电荷主要分布在离子之间的区域，而在状态 ψ_- 中电子的电荷主要分布在离子的

周围。所以与原来的自由电子状态相比，状态 Ψ_+ 的能量升高，Ψ_- 的能量降低，因而出现能隙。

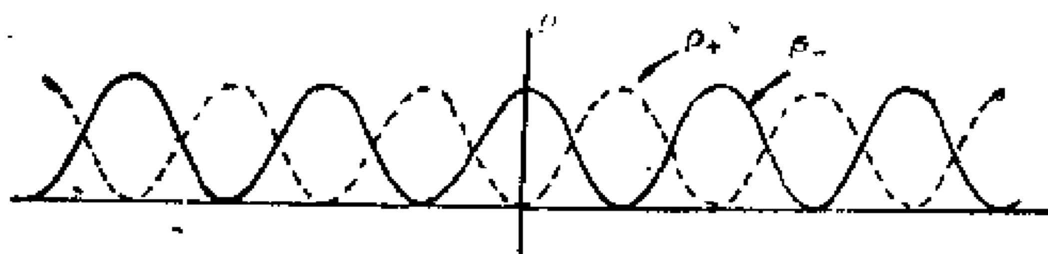


图5.4 Ψ_+，Ψ_- 两种状态的电荷分布

5.5 紧束缚近似

在近自由电子近似中，是以自由电子为基础来研究晶体中的电子状态的，周期场随空间变化的部分比较弱，电子的状态很接近于自由电子，这是一种极端情况。我们还可以从另一种极端情况来考虑问题。设想晶体由原子组成，当原子之间相距很远时，电子被紧密束缚在原子的周围，它的状态可以用自由原子的波函数来描述，当原子互相接近至平衡距离时，原子间的波函数有小的交叠，原子虽然感受到其它原子的作用，其电子状态将发生变化但仍保持原有特征。这实际上就是把晶体看成是由相互作用比较弱的原子所组成的体系。基于这种思想所建立的近似称为紧束缚近似，它比较适合于处理晶体中的内层电子，例如过渡金属中的 d 电子。

（一）瓦尼尔函数

紧束缚近似是以自由原子为基础来研究晶体中的电子状态的，所以我们首先考虑如何描述晶体中的电子状态。在前面的讨论中，把布洛赫函数展为平面波的线性组合，对于比

较接近自由的电子是比较方便的，往往只需要保留很少几项就足够精确了。但要反映电子局域在原子周围这一特点，用平面波展开的表示方法就不方便了，需要寻找能反映这种局域性质的新的函数。

根据布洛赫函数是 $\boldsymbol{k}$ 空间的周期函数这一性质，可将它展开为

$$\Psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{l}a_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l)e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l} \tag{5.68}$$

式中 n 为能带指标，N 为晶体中的原子数，函数 $a_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l)$ 称为瓦尼尔函数，它具有以下主要性质：

（1）局域性质

式（5.68）的逆变换为

$$a_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l)=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{k}}e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l}\Psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$$

$$=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{k}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l)}u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \tag{5.69}$$

因 $u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R})=u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 是晶格周期函数，所以瓦尼尔函数 a_n 只依赖于 $\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l$。若将上式改为对 $\boldsymbol{k}$ 积分，并令 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{R}_m$，则

$$a_n(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)$$
$$=\frac{1}{\sqrt{N}}\frac{V}{(2\pi)^3}\int d^3\boldsymbol{k}e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)}u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \tag{5.70}$$

可以定性地看出，当 $|\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l|$ 很大时，指数函数迅速振荡，积分变得很小，说明瓦尼尔函数是以 $\boldsymbol{R}_l$ 为中心随距离的增大而衰减的局域函数。当然，要严格证明这一性质是比较困难的。

（2）正交性

不同能带的瓦尼尔函数是互相正交的，因为

$$\int a_n^*(r-R_l)a_m(r-R_l')d\tau$$

$$=\frac{1}{N}\sum_k\sum_{k'}e^{i(k\cdot R_l-k'\cdot R_l')}\int\Psi_{nk}^*(r)\Psi_{mk'}(r)d\tau$$

$$=\frac{1}{N}\sum_k e^{ik\cdot(R_l-R_l')}\delta_{nm}$$

$$=\delta_{nm}\delta_{ll'} \tag{5.71}$$

其中利用了不同能带的布洛赫函数互相正交的性质，即

$$\int\Psi_{nk}^*(r)\Psi_{mk'}(r)d\tau=\delta_{nm}\delta_{kk'} \tag{5.72}$$

（二）紧束缚近似

如果原子之间波函数的重叠很小，那么瓦尼尔函数可以近似用自由原子的波函数来代替，这是紧束缚近似的出发点。我们把第 n 个能带的布洛赫函数近似写为

$$\Psi_{nk}(r)=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_l\phi_n(r-R_l)e^{ik\cdot R_l} \tag{5.73}$$

$\phi_n(r-R_l)$是自由原子的波函数，它由下式决定，

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V_a(r-R_l)\right]\phi_n(r-R_l)$$

$$=\varepsilon_n\phi_n(r-R_l) \tag{5.74}$$

式中$V_a(r-R_l)$ 是位于R_l处的原子的势场。将$\Psi_{nk}(r)$表示为原子波函数的线性组合，这种方法又称为原子轨道线性组合法（英文缩写为LCAO）。

为了简单，我们只考虑立方晶格，设晶体共有 N 个原

胞，每原胞只含一个原子．假定电子在自由原子中处于非简并的S态，由S态原子波函数的线性组合所计算出的能带称为S带，它的能量由下式求出，

$$H\psi_{sk}(r)=E_s(k)\psi_{sk}(r) \tag{5.75}$$

H为晶体单电子的哈密顿，其中周期场$V(r)$可以用原子势场的叠加来表示，即

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+\sum_l V_a(r-\boldsymbol{R}_l) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V_a(r-\boldsymbol{R}_n)+\Delta V(r-\boldsymbol{R}_n) \\ &= H_a(r-\boldsymbol{R}_n)+\Delta V(r-\boldsymbol{R}_n) \end{aligned} \tag{5.76}$$

其中H_a为自由原子的哈密顿，而

$$\begin{aligned} \Delta V(r-\boldsymbol{R}_n) &= \sum_l V_a(r-\boldsymbol{R}_l)-V_a(r-\boldsymbol{R}_n) \\ &= V(r)-V_a(r-\boldsymbol{R}_n) \end{aligned} \tag{5.77}$$

是晶体周期场与自由原子势场之差，它的值是负的，当电子位于第n个原子附近时，其绝对值非常小，如图5.5所示。

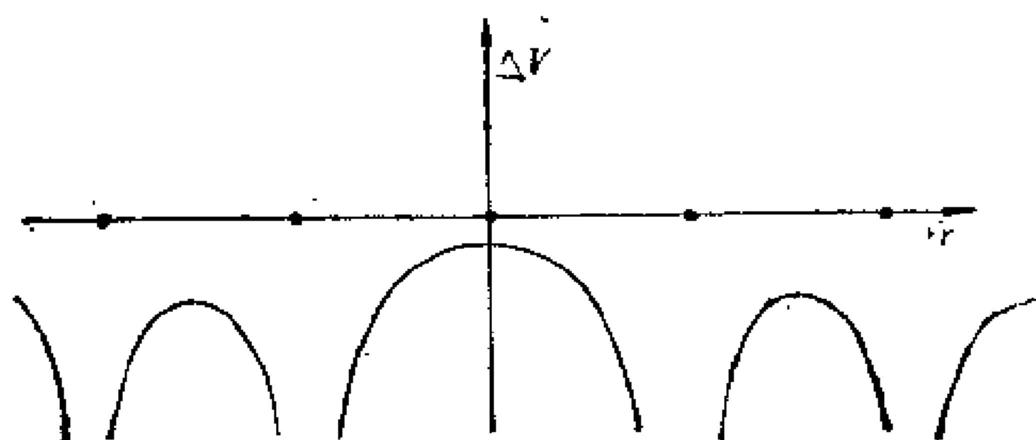


图5.5　ΔV随r的变化示意图

现在，式（5.75）可以具体写为

$$\left[H_a(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)+\Delta V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)\right]\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\phi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$$

$$=E_s(\boldsymbol{k})\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\phi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m) \qquad (5.78)$$

式中ϕ_s是原子S电子波函数．上式两边乘以$\phi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$并对积分，假定$\phi_s$已归一化，则得

$$\left[E_s(\boldsymbol{k})-\varepsilon_s\right]\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\int\phi_s^*(\boldsymbol{r}-\phi_s)\phi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}^m)d\tau$$

$$=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\int\phi_s^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)\Delta V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)\phi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)d\tau$$

$$+\sum_{m(\neq n)}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\int\phi_s^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)\Delta V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)\phi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)d\tau$$

$$(5.79)$$

其中ε_s为自由原子S电子的能量．上式求和项中每一项只与原子的相对位置有关，对m的求和实际上不依赖于n．为了方便，令$\boldsymbol{R}_n=0$，上式化为

$$E_s(\boldsymbol{k})=\varepsilon_s-\frac{\beta+\sum\limits_{m\neq 0}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\gamma(\boldsymbol{R}_m)}{1+\sum\limits_{m\neq 0}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\alpha(\boldsymbol{R}_m)} \qquad (5.80)$$

其中

$$\alpha(\boldsymbol{R}_m)=\int\phi_s^*(\boldsymbol{r})\phi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)d\tau \qquad (5.81)$$

$$\beta=-\int\phi_s^*(\boldsymbol{r})\Delta V(\boldsymbol{r})\phi_s(\boldsymbol{r})d\tau \qquad (5.82)$$

$$\gamma(\boldsymbol{R}_m)=-\int\phi_s^*(\boldsymbol{r})\Delta V(\boldsymbol{r})\phi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)d\tau \qquad (5.83)$$

$\alpha(\boldsymbol{R}_m)$ 称为重叠积分，其数值的大小取决于原子波函数交叠的程度。β 称为晶体场积分，$\gamma(\boldsymbol{R}_m)$称为相互作用积分，均依赖于 ΔV 及原子波函数交叠的程度。由于 ΔV 是负的，故 β 和 γ 为正。在原子波函数交叠比较少的情况下，式（5.80）中分母的求和项很小于 1，可以略去，而分子中的求和只限于对最近邻原子进行。这样，式（5.80）就可以简化为

$$E_s(\boldsymbol{k}) = \varepsilon_s - \beta - \sum_{(n \cdot n)} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\gamma(\boldsymbol{R}_m) \qquad (5.84)$$

符号 $(n \cdot n)$ 表示对最近邻的原子求和。

对于简单立方晶格，最近邻原子共有六个，它们的位置是 $(\pm a, 0, 0)$，$(0, \pm a, 0)$，$(0, 0, \pm a)$，注意到S态波函数的球对称性，$\phi_s(\boldsymbol{r}) = \phi_s(r)$，六个最近邻原子所相应的$\gamma$都相等。由式（5.84）便得出

$$E_s(\boldsymbol{k}) = \varepsilon_s - \beta - 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \qquad (5.85)$$

这就是简单立方晶格 S带的能量与波矢的关系。能带的极小值出现在布里渊区中心$\boldsymbol{k} = 0$处，

$$E_{min} = \varepsilon_s - \beta - 6\gamma \qquad (5.86)$$

而极大值则出现在 $\boldsymbol{k}$ 为 $\left(\pm\frac{\pi}{a}, \pm\frac{\pi}{a}, \pm\frac{\pi}{a}\right)$ 处，

$$E_{max} = \varepsilon_s - \beta + 6\gamma \qquad (5.87)$$

能带的宽度为

$$\Delta E = E_{max} - E_{min} = 12\gamma \qquad (5.88)$$

与相互作用积分γ成正比。同理，对于体心立方（bcc）和面心立方（fcc）晶格，最近邻原子数分别为8和12，S 带的能量分别为

$$\text{bcc:}\quad E_s(\boldsymbol{k})=\varepsilon_s-\beta-8\gamma\cos\frac{1}{2}k_x a\cos\frac{1}{2}k_y a\cos\frac{1}{2}k_z a$$

$$\text{fcc:}\quad E_s(\boldsymbol{k})=\varepsilon_s-\beta-4\gamma\left(\cos\frac{1}{2}k_x a\ \cos\frac{1}{2}k_y a+\cos\frac{1}{2}k_x a\ \cos\frac{1}{2}k_z a+\cos\frac{1}{2}k_y a\ \cos\frac{1}{2}k_z a\right) \tag{5.89}$$

（三）能带与原子能级

从上面的结果看出，原来自由原子的一个能级，由于原子间的作用被分裂为一个能带，原子间波函数的交叠愈多，原子间相互作用愈强，能带的宽度就愈宽。图 5.6 给出能带宽度随原子间距离而变化的示意图。

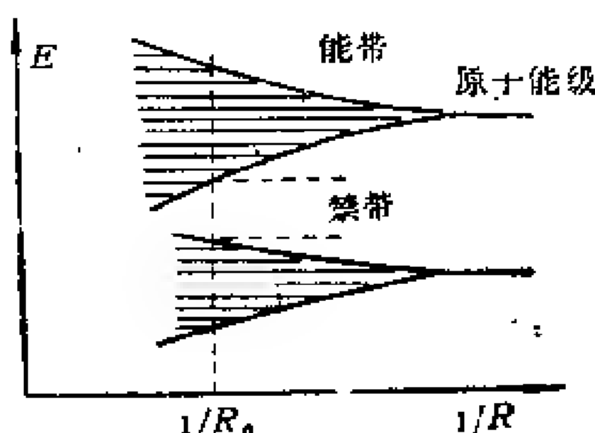


图5.6　能带宽度随原子间距离的变化示意图
R_0表示原子的平衡距离

在紧束缚近似中，把能带同原子的能级联系起来，原子的不同能级在晶体中变为相应的能带，如 s 带，p 带，d 带等。相对而言，外层电子的波函数交叠程度大将形成较宽的能带，而内层电子相应的能带比较窄。一般来说，每个原胞不只含有一个原子，每个原子还可能有几个能量相等或相近的原子轨道，需要用它们的线性组合来代替式（5.68）中的瓦尼尔函数，计算比较复杂，可能出现几个能带互相重叠的情况，这时能带与原子能级之间就没有简单的对应关系了。

5.6 计算能带的其他方法

前面我们介绍了求解晶体单电子薛定谔方程的两种近似，紧束缚近似适合于处理内层电子，而近自由电子近实际上很难直接应用于真实的固体。为了计算晶体的能带，曾发展了许多近似方法，如原胞法、接合平面波方法、格林函数方法、正交化平面波方法、赝势法等等。特别是由于计算机的应用，能带计算有了很大的发展，计算方法和技巧正日趋完善。下面我们仅介绍比较常见的正交化平面波方法和赝势法的基本思想，至于其具体计算的细节和技巧可参考有关的专著。

（一）正交化平面波方法

我们称原子的最外层电子为价电子，其余为内电子，内电子被原子核束缚得很紧，所以价电子和内电子最好采用不同的方法加以考虑。对于内电子，紧束缚近似是比较适合的，它的状态可以用原子轨道的线性组合来描述。对于价电子，一般来说它既不是近自由电子也不是象内电子那样被束

缚得很紧。当它靠近离子时，由于受到很强的库仑作用，势能变化很快，它的波函数将会象原子波函数那样出现多次振荡。但当它处在离子之间时，由于其他价电子的屏蔽，离子对它的作用减弱，势能的变化比较缓慢，波函数又与平面波相似，大体情况如图 5.7 所示。如果把波函数展为平面波的

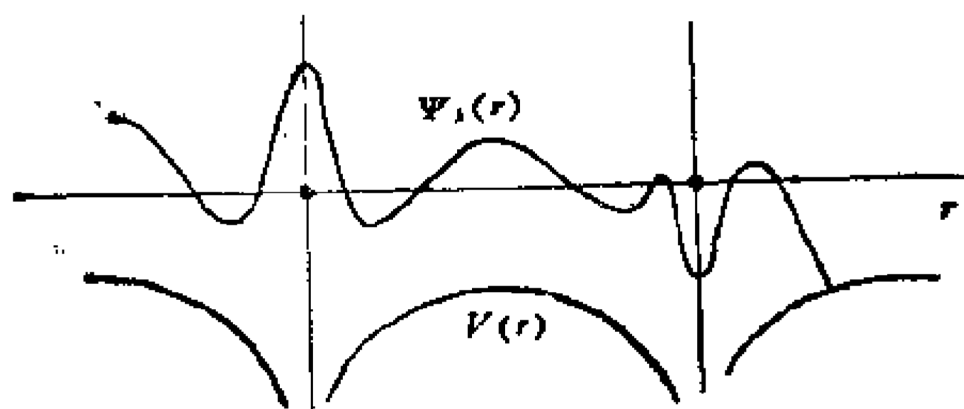


图5.7 布洛赫波函数在原子附近的振荡

线性组合，则其收敛性必定很差，因为要表示波函数在离子附近的振荡性质，就不得不包含大量的平面波。为了克服这些困难，曾发展了正交化平面波方法。

因为价电子和内电子的波函数都是晶体哈密顿算符的本征函数，它们必定互相正交。所以在选择价电子的试探波函数时应当要求它与内电子波函数正交。令Ψ_{kj}^{c}表示内电子的波函数，它可以用原子轨道的线性组合来表示，

$$\Psi_{kj}^{c}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{n} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\phi_{aj}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n) \qquad (5.90)$$

ϕ_{aj}为自由原子中电子的波函数，j 为标志电子状态的量子数。由于原子之间的内电子波函数的重叠很少，所以可假定它们是互相正交的，即

$$\int\phi_{aj}^{*}(r-R_n)\phi_{aj'}(r-R_n)d\tau=\delta_{jj'}\delta_{nm} \quad (5.91)$$

定义函数

$$\phi_k(r)=e^{ik\cdot r}-\sum_j \alpha_{kj}\Psi_{kj}^C(r) \quad (5.92)$$

其中

$$\alpha_{kj}=\int\Psi_{kj}^C(r)e^{ik\cdot r}d\tau \quad (5.93)$$

则有

$$\begin{aligned}&\int\Psi_{kj}^{C*}(r)\phi_k(r)d\tau\\&=\int\Psi_{kj}^{C*}(r)\left[e^{ik\cdot r}-\sum_i \alpha_{ki}\Psi_{ki}^C(r)\right]d\tau\\&=\alpha_{kj}-\sum_i \alpha_{ki}\delta_{ij}=0\end{aligned} \quad (5.94)$$

说明这样定义的ϕ_k与内电子波函数Ψ_{kj}^C正交。在ϕ_k中包含两部分，一是平面波，另一部分是内电子波函数的线性组合。后一部分使ϕ_k在离子附近具有振荡性质，但由于原子函数的局域性，它在离子之间的区域内变得很小，ϕ_k就接近于平面波。称函数ϕ_k为正交化平面波。

因此，用ϕ_k的线性组合来描述晶体中价电子的状态比用平面波的线性组合更符合实际。我们将Ψ_k表示为

$$\Psi_k(r)=\sum_G b(k+G)\phi_{k+G}(r) \quad (5.95)$$

通常只需保留很少几项就可以得到很好的结果。将Ψ_k

代入单电子薛定谔方程，可得到b所满足的方程组，

$$\sum_{n} b(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_n)\Big[\langle\phi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_n}|\mathrm{H}|\phi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m}\rangle - E(\boldsymbol{k})\langle\phi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_n}|\phi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m}\rangle\Big]=0 \tag{5.96}$$

再由久期行列式

$$\Big|\langle\phi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_n}|\mathrm{H}|\phi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m}\rangle - E(\boldsymbol{k})\langle\phi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_n}|\phi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m}\rangle\Big|=0 \tag{5.97}$$

就可以求出电子的能谱$E(\boldsymbol{k})$。

（二）赝势法

赝势法是在正交化平面波方法的基础上发展起来的。从$\phi_{\boldsymbol{k}}$的定义及性质可以看出，如果用未知函数$x_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$来代替其中的平面波，选取

$$\Psi_{\boldsymbol{k}}(\mathbf{r})=x_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})-\sum_{j} a_{\boldsymbol{k}j}\Psi^{C}_{\boldsymbol{k}j}(\boldsymbol{r}) \tag{5.98}$$

作为价电子的波函数，其中系数$\alpha_{\boldsymbol{k}j}$的定义现在变为

$$\alpha_{\boldsymbol{k}j}=\int \Psi^{C*}_{\boldsymbol{k}j}(\boldsymbol{r})x_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})d\tau \tag{5.99}$$

那么同样有

$$\int \Psi^{C*}_{\boldsymbol{k}j}(\boldsymbol{r})\Psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})d\tau=0 \tag{5.100}$$

说明式（5.98）所定义的$\Psi_{\boldsymbol{k}}$与所有内电子的波函数正交，保证了$\Psi_{\boldsymbol{k}}$在离子附近具有迅速变化的特点。

将式（5.98）所定义的Ψ_k代入单电子薛定谔方程，并利用$H\Psi^c_{kj}(r)=E_j\Psi^c_{kj}$，$E_j$为内电子的能谱，就得到$x_k$所满足的方程为

$$Hx_k+\sum_j[E(k)-E_j]a_{kj}\Psi^c_{kj}=E(k)x_k \quad (5.101)$$

如果令

$$V_p=\sum_j[E(k)-E_j]a_{kj}\frac{\Psi^c_{kj}}{x_k} \quad (5.102)$$

则上式可以写为

$$E(k)x_k=(H+V_p)x_k$$

$$=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V_{sp}\right)x_k \quad (5.103)$$

其中

$$V_{sp}=V(r)+V_p \quad (5.04)$$

与原来Ψ_k所满足的方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)\right)\Psi_k=E(k)\Psi_k \quad (5.105)$$

相比较就看出，函数x_k是新的哈密顿算符

$$H_{sp}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V_{sp} \quad (5.106)$$

的本征函数，但具有与H同样的本征值$E(k)$，所以只需求解式（5.103）就可以得出$E(k)$。V_{sp}称为赝势，x_k称为赝波函数。

由于价电子的能量高于内电子，$E(\boldsymbol{k})>E_j$，所以V_p是正的，是一种排斥势。因$V(\boldsymbol{r})$是负的，故V_p中两项部分抵消，使赝势V_p要比真实的势$V(\boldsymbol{r})$弱。如果适当选择$\alpha_{\boldsymbol{k}j}$，使V_p尽可能地小，那么用微扰理论就可以很容易求出$E(\boldsymbol{k})$，这正是赝势法的优点。

5.7 电子的平均速度与有效质量

现在根据能带与布洛赫波函数的普遍性质，讨论晶体中电子的运动规律，它的速度以及在外场作用下的加速度，并引入有效质量的概念。

（一）电子的平均速度

电子的速度算符 $\boldsymbol{v}=\boldsymbol{P}/m$ 与单电子哈密顿不对易，在H的本征态$\psi_{\boldsymbol{k}}$中电子的速度没有确定值，只有平均值

$$\boldsymbol{v}=\frac{1}{m}\int\psi_{\boldsymbol{k}}^{*}\boldsymbol{P}\psi_{\boldsymbol{k}}d\tau \tag{5.107}$$

才有意义。可以证明，

$$\begin{aligned}\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})&=\frac{1}{\hbar}\nabla_{\boldsymbol{k}}E(\boldsymbol{k})\\&=\frac{1}{\hbar}\left(\hat{x}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{k}_x}+\hat{y}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{k}_y}+\hat{z}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{k}_z}\right)E(\boldsymbol{k})\end{aligned} \tag{5.108}$$

式中$\hat{x}$，$\hat{y}$，$\hat{z}$是x，y，z方向的单位矢量，$\nabla_{\boldsymbol{k}}$表示对$\boldsymbol{k}$取梯度。这一结果的重要性在于只要知道$E(\boldsymbol{k})$就可以算出平均速度$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})$，而无需知道$\psi_{\boldsymbol{k}}$。

为了导出式（5.108），从布洛赫函数$\psi_{\boldsymbol{k}}$所满足的薛定谔方程$H\psi_{\boldsymbol{k}}=E(\mathbf{k})\psi_{\boldsymbol{k}}$出发。假定$\psi_{\boldsymbol{k}}$已归一化，则

$$E(\boldsymbol{k})=\int\psi_{\boldsymbol{k}}^{*}H\psi_{\boldsymbol{k}}d\tau \tag{5.109}$$

将上式对k_x微商，得

$$\begin{aligned}\frac{\partial E(\boldsymbol{k})}{\partial k_x}&=\int\frac{\partial\psi_{\boldsymbol{k}}^{*}}{\partial k_x}H\psi_{\boldsymbol{k}}d\tau+\int\psi_{\boldsymbol{k}}H\frac{\partial\psi_{\boldsymbol{k}}}{\partial k}d\tau\\&=i\int\psi_{\boldsymbol{k}}^{*}(Hx-xH)\psi_{\boldsymbol{k}}d\tau\\&\quad+\int e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\frac{\partial u_{\boldsymbol{k}}^{*}}{\partial k_x}H\psi_{\boldsymbol{k}}d\tau+\int\psi_{\boldsymbol{k}}^{*}He^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\frac{\partial u_{\boldsymbol{k}}}{\partial k_x}d\tau\\&=i\int\psi_{\boldsymbol{k}}^{*}(Hx-xH)\psi_{\boldsymbol{k}}d\tau+E(\boldsymbol{k})\frac{\partial}{\partial k_x}\int u_{\boldsymbol{k}}^{*}u_{\boldsymbol{k}}d\tau\end{aligned} \tag{5.110}$$

其中利用了哈密顿算符的厄米性。因为

$$\frac{\partial}{\partial k_x}\int u_{\boldsymbol{k}}^{*}u_{\boldsymbol{k}}d\tau=\frac{\partial}{\partial k_x}\int\psi_{\boldsymbol{k}}^{*}\psi_{\boldsymbol{k}}d\tau=0 \tag{5.111}$$

以及

$$Hx-xH=-\frac{i\hbar}{m}P_x \tag{5.112}$$

所以

$$\frac{\partial E(\boldsymbol{k})}{\partial k_x}=\frac{\hbar}{m}\int\psi_{\boldsymbol{k}}^{*}P_x\psi_{\boldsymbol{k}}d\tau=\hbar v_x(\boldsymbol{k}) \tag{5.113}$$

同理可得

$$\frac{\partial E(\boldsymbol{k})}{\partial k_y}=\hbar v_y(\boldsymbol{k}) \tag{5.114}$$

$$\frac{\partial E(\boldsymbol{k})}{\partial k_z} = \hbar v_z(\boldsymbol{k}) \tag{5.115}$$

v_x, v_y, v_z 是$\boldsymbol{v}$的 x, y, z 分量，写成矢量形式就是式（5.108）。

（二）电子的平均加速度

在外力$\boldsymbol{F}$的作用下，单位时间内电子能量的增加等于外力在单位时间内所作的功，即

$$\frac{dE(\boldsymbol{k})}{dt} = \boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{v} \tag{5.116}$$

既然能量发生变化，波矢$\boldsymbol{k}$必发生相应的变化

$$\frac{dE(\boldsymbol{k})}{dt} = \nabla_{\boldsymbol{k}} E(\boldsymbol{k})\cdot\frac{d\boldsymbol{k}}{dt} \tag{5.117}$$

从以上两式可得

$$\hbar\frac{d\boldsymbol{k}}{dt} = \boldsymbol{F} \tag{5.118}$$

这是外力作用下电子的运动方程，它具有牛顿第二定律的形式。因$\boldsymbol{F}$只是外力而不是电子所受到的全部作用力，所以 $\hbar\boldsymbol{k}$只是电子的准动量而不是真实动量。应当指出，当外力$\boldsymbol{F}$来自于磁场的作用时，电子所受到的洛伦兹力不引起能量的变化，上面的推导不适用，但用其他方法可以证明，式(5.118)仍然成立。

既然在外力作用下标志电子状态的波矢$\boldsymbol{k}$发生变化，电子的平均速度也相应发生变化，电子的平均加速度为

$$a = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\boldsymbol{k}}\frac{dE(\boldsymbol{k})}{dt}$$

$$= \frac{1}{\hbar} \nabla_{\boldsymbol{k}} \nabla_{\boldsymbol{k}} E(\boldsymbol{k}) \cdot \frac{d\boldsymbol{k}}{dt}$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\boldsymbol{k}} \nabla_{\boldsymbol{k}} E(\boldsymbol{k}) \cdot \boldsymbol{F} \tag{5.119}$$

（三）有效质量

可以把上式写成张量的形式

$$\begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} = \left(\frac{1}{m^*}\right) \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix} \tag{5.120}$$

其中

$$\left(\frac{1}{m^*}\right) = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix} \tag{5.121}$$

m^*称为有效质量。（$1/m^*$）是有效质量倒数张量，是一个二级对称张量，若作坐标变换使非对角元素为零，上式就可以简化为更简单的形式

$$\left(\frac{1}{m^*}\right) = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix} \tag{5.122}$$

电子平均加速度与外力的关系形式上类似于牛顿第二定律，只是用有效质量代替了电子的质量。由于 $(1/m^*)$ 是张量，所以电子的加速度一般与外力的方向不一致。这是因为电子不仅受外力的作用，它还受到晶格周期场的作用。有效质量的意义就在于它可以概括晶体内部的作用，使电子的加速度与外力满足非常简单的关系。

电子的有效质量与惯性质量不同，它与电子所处状态有关，其值可正可负。为了进一步了解有效质量的意义，我们来研究一下能带极值附近电子的行为。令 $\boldsymbol{k}_0$ 表示能带极值（带顶或带底）处的波矢，极值附近的波矢 $\boldsymbol{k}$ 可以写为

$$\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}_0+\Delta\boldsymbol{k} \tag{5.123}$$

将能量 $E(\boldsymbol{k})$ 在 $\boldsymbol{k}_0$ 附近展开，在极值处 E 对 $\boldsymbol{k}$ 的一次微商为零，$\Delta\boldsymbol{k}$ 很小只保留它的二次方项，选取主轴坐标系使展开式中不出现 $\partial^2E/\partial k_i\partial k_j$ 型的交叉微商项。这样便得到

$$\begin{aligned}E(\boldsymbol{k})&=E(\boldsymbol{k}_0)+\frac{1}{2}\Bigg[\left(\frac{\partial^2E}{\partial k_x^2}\right)_0(\Delta k_x)^2+\\&\quad+\left(\frac{\partial^2E}{\partial k_y^2}\right)_0(\Delta k_y)^2+\left(\frac{\partial^2E}{\partial k_z^2}\right)_0(\Delta k_z)^2\Bigg]\\&=E(k_0)+\frac{\hbar^2(\Delta k_x)^2}{2m_x^*}+\frac{\hbar^2(\Delta k_y)^2}{2m_y^*}\\&\quad+\frac{\hbar^2(\Delta k_z)^2}{2m_z^*}\end{aligned} \tag{5.124}$$

与自由电子的能量函数形式相同，只是在不同的方向具有不同的有效质量。如果 E 与 $\boldsymbol{k}$ 的关系是各向同性的，那么

$$m_x^*=m_y^*=m_z^* \tag{5.125}$$

$E(\boldsymbol{k})$ 就可写为更简单的形式

$$E(\boldsymbol{k}) = E(\boldsymbol{k}_0) + \frac{\hbar^2(\Delta k)^2}{2m^*} \tag{5.126}$$

在能带极值附近的电子可以看成是具有有效质量的自由电子。

5.8 导体、绝缘体与半导体

现在用能带理论来说明晶体为何可以区分为导体、绝缘体与半导体

(一) 能带的填充与导电性

首先考虑一个能带的填充情况与导电性的关系。因为每一能带都有 $E(\boldsymbol{k}) = E(-\boldsymbol{k})$，故根据式(5.108)，$\boldsymbol{v}(-\boldsymbol{k}) = -\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})$，处于$\boldsymbol{k}$和$-\boldsymbol{k}$状态的两个电子的速度大小相等方向相反，对电流的贡献相抵消。在热平衡情况下，电子占据$\boldsymbol{k}$和$-\boldsymbol{k}$状态的几率相等，故晶体中任何一个能带没有外场作用是不会产生宏观电流的。

在有电场$\boldsymbol{\varepsilon}$作用时，按照式(5.118)，有

$$\frac{d\boldsymbol{k}}{dt} = -\frac{e\boldsymbol{\varepsilon}}{\hbar} \tag{5.127}$$

即每一状态都以同样的速度在$\boldsymbol{k}$空间中运动。因为$\boldsymbol{k}$的矢量端点在布里渊区中的分布是均匀的，所以整个布里渊区中状态的分布不因电场的作用而改变。

如果一个能带中的所有状态全被电子占据，称为满带，则在电场作用下所有电子的状态都发生变化，都以同样的速度从一个状态变到另一个状态。但就整个能带来说，由于

$E(k)$ 和$\psi_k(r)$在 k空间中的周期性，电子在各状态中的分布情况实际上没有变化，如图 5.8 所示。所以满带不起导电作用。

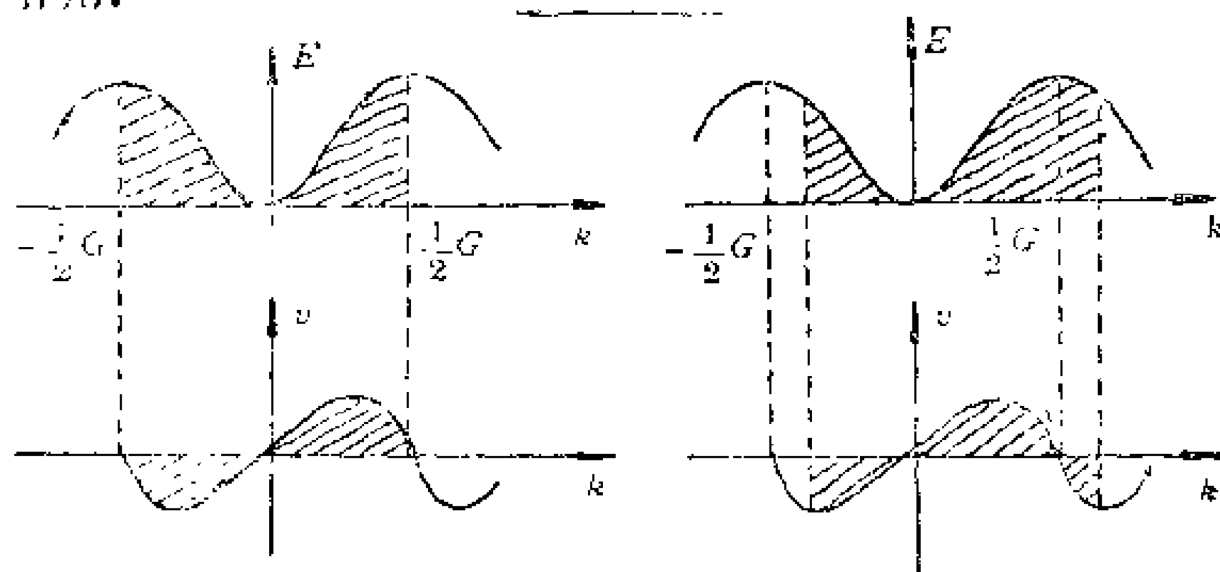


图5.8　电场作用下满带中的电子分布

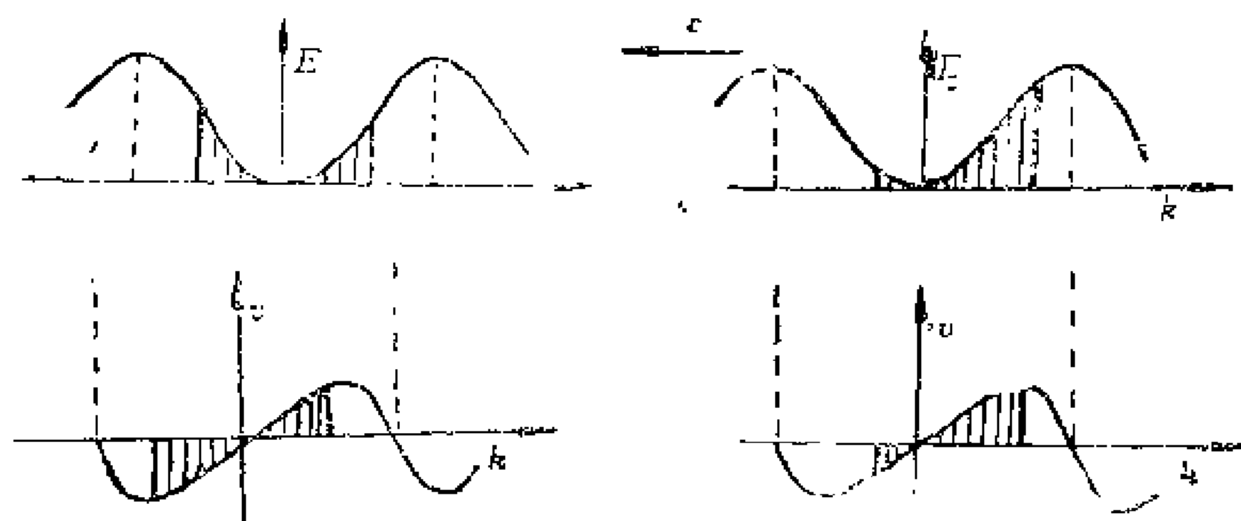


图5.9　电场作用下不满能带的电子分布

相反，如果能带不满，只有部分状态被电子占据，则电场的作用使电子的状态发生变化，破坏了原来的对称分布。由于电子在运动过程中受到声子、杂质以及缺陷等的散射，

最终达到一个稳定的非对称分布，如图 5.9 所示。这时沿电场方向与反方向的电子数不相等，总的电流不等于零，所以不满的能带可以导电。

（二）导体、绝缘体与半导体

根据上面的简单分析，判断一个晶体是否是导体，关键在于是否有不满的能带。如果晶体中满带与空的能带被禁带分开，没有不满的能带，那么这种晶体就不是导体而是绝缘体或半导体。相反，若存在不满的能带，则这种晶体就是导体。

原子结合成晶体后，由于原子的内层电子状态均被占满，内层电子能级转化为能带后能带亦是占满的，所以只需考虑价电子在能带中的填充情况就可以判断晶体的导电性。一个能带可以容纳 $2N$ 个电子，N为原胞总数，因此价电子是否能填满能带取决于每个原胞所含有的价电子数目及能带是否有重叠，只要每原胞中的价电子数为 2 的整数倍，同时有电子占据的最高能带同能量更高的空能带没有重叠，这种晶体就是绝缘体或半导体，否则就是导体。例如，一价元素 Li，Na，K，Cu，Ag，Au 等所组成的晶体，每原胞只有一个价电子，只能填充半个能带，所以它们是导体。二价元素Be，Mg，Zn等虽然每个原胞有偶数个价电子，但因与更高的空能带有重叠，也是导体。有些晶体，如 Bi，As，Sb等，能带有很少的重叠，一个带几乎被电子填满，另一个带几乎是空着的，它们被称为半金属。至于金刚石，每个原胞有两个碳原子共有八个价电子，与更高的空能带又不重叠，是典型的绝缘体。

半导体的能带填充情况与绝缘体相似，例如Ge，Si和C

是同一族的元素，都具有金刚石结构，能带的填充情况也与金刚石一样，其差别在于分隔满带与空能带的禁带宽度．绝缘体的禁带宽度比较大，而半导体的禁带宽度比较窄，一般在 3eV 以下．在有限温度下，电子可以从能量最高的满带（称为价带）热激发至上面的空能带中去，原来的空能带因之能导电，称为导带．从价带激发至导带的电子数目取决于禁带宽度 E_g，在一定的温度下，E_g 很大热激发电子的数目就很少，导电作用很弱，这是绝缘体的情形．相反，E_g 较小热激发的电子数较多，这就是半导体的情形．图5.10是金属、半导体和绝缘体的能带填充情况的示意图．

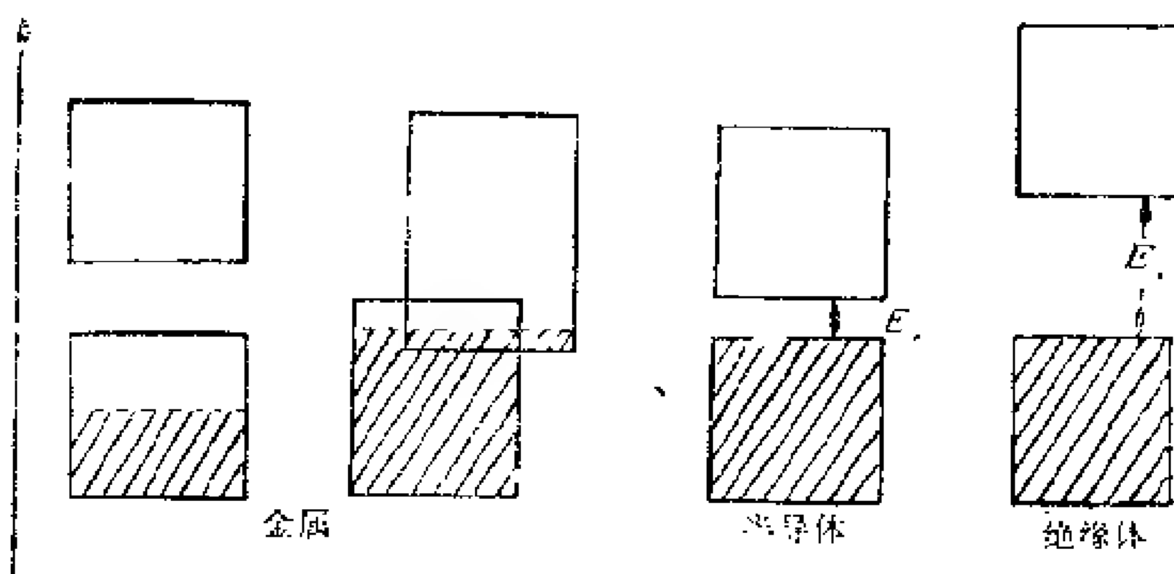


图5.10　金属、半导体和绝缘体的能带填充

（三）空穴

电子受热或受光的照射可以被激发，从满带跃迁到空的能带使它具有导电的功能，而原来的满带由于有一些状态空了出来也获得一定的导电功能．通常引入“空穴”的概念来描述满带中出现空状态时的导电作用．

设想在一个满带中只空出一个波矢为 k 的状态，在电场作用下应有电流产生，其电流密度 I_k 应等于能带中所有电子对电流的贡献的总和，即

$$I_k = -\frac{e}{V}\sum_{k'(\neq k)} v(k') \tag{5.128}$$

因为满带的电流为零，即

$$-\frac{e}{V}\sum_{k'} v(k')$$

$$= -\frac{e}{V}\left[v(k) + \sum_{k'(\neq k)} v(k')\right] = 0 \tag{5.129}$$

所以

$$I_k = \frac{e}{V} v(k) \tag{5.130}$$

这说明含有一个空状态的能带所产生的电流与一个带正电的电荷 e 以该状态的电子速度 $v(k)$ 运动时所产生的电流相同，这个空的状态称为空穴。

在电场 ε 作用下所有电子状态都以式（5.127）的规律变化，空状态也按同样的规律变化，就如同在前进的队伍中空位也随同队伍一齐前进一样。空状态的加速度为

$$\frac{dv(k)}{dt} = \left(\frac{1}{m_e^*(k)}\right)(-e\varepsilon) \tag{5.131}$$

电子总是趋向于占据能量较低的状态，所以空状态都在能带顶附近。考虑 $m_x^* = m_y^* = m_z^*$ 的简单情况，上式变为

$$\frac{dv(k)}{dt} = -\frac{e\varepsilon}{m_e^*(k)} \tag{5.132}$$

在能带顶附近，m_e^* 是负的，我们定义空穴的有效质量为

$$m_h^*(k) = -m_e^*(k) \tag{5.133}$$

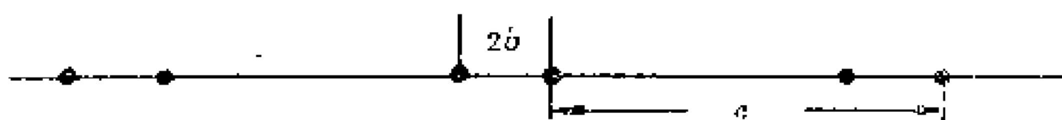
则有

$$\frac{d\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})}{dt}=\frac{e\boldsymbol{\varepsilon}}{m_h^*(\boldsymbol{k})} \tag{5.134}$$

于是，空穴可以看成是一个带正电荷 e 具有正的有效质量的粒子。引入空穴概念可以使问题简化，把缺少一个电子的能带的所有电子的运动简单地归结为一个空穴的运动。这样，晶体中参与导电的载流子就有电子和空穴两种，两者所带的电荷不同。因此不难理解在某些金属中所观察到的正的霍尔系数。当能带有少量重叠时，会出现电子与空穴都参与导电的情形，电子与空穴分属于不同的能带，有不同的有效质量和平均速度，对输运过程的贡献不同，在某些情况下空穴起更重要的作用。

习　　题

5.1 设晶体由N个双原子分子组成，如下图所示，晶体长为$L=Na$，a 为相邻分子间的距离。每分子中原子间距为



$2b$，而且$a>4b$。假定势能可以表示为 δ 函数之和，即

$$V(x)=-V_0\sum_{n=0}^{N-1}\left[\delta(x-na+b)+\delta(x-na-b)\right]$$

式中V_0是大于零的常量。(1) 如果 V_0很小，试计算在第一布里渊区边界上的能隙。(2)如果每原子只有一个价电子，试说明晶体是否是导体？当$b=a/4$时，情况将发生什么变

化？

5.2 设由单价原子组成的线晶格，晶格常数为 a，晶体的单电子势 $V(x)$ 为原子势 $-A\delta(x)$ 之和的形式

$$V(x)=-\sum_{n} A\delta(x-na)$$

其中 A 为常量，是 δ 函数势的强度，n 为整数。自由原子的归化价电子波函数为

$$\phi(x)=\beta^{1/2}e^{-\beta|x|}$$

能量为 ε_0。试用紧束缚近似证明价电子能带为

$$E(k)\simeq\varepsilon_0-2A\beta e^{-\beta a}\cos ka$$

并求能带的宽度及电子的有效质量。

5.3 用紧束缚近似证明面心立方晶格的 S 带能量为

$$E(\boldsymbol{k})=\varepsilon_s-\beta-4\gamma\Big(\cos\frac{1}{2}k_x a\cos\frac{1}{2}k_y a$$

$$+\cos\frac{1}{2}k_x a\cos\frac{1}{2}k_z a+\cos\frac{1}{2}k_y a\cos\frac{1}{2}k_z a\Big)$$

5.4 考虑一维晶格，在时间 $t=0$ 时电子处在能带底（设能量为零），此时沿晶体方向加静电场 ε。(1) 试说明电子在 $\boldsymbol{k}$ 空间的运动是周期性的，并求出周期。(2)电子在真实空间中的运动是否也是周期性的？

5.5 已知

$$E(\boldsymbol{k})=\pm\left(\frac{\hbar^2k^2\Delta}{m^*}+\Delta^2\right)^{1/2}$$

所有正能量的状态是空的，负能量状态是满的，在 $t=0$ 时加入一电子（$k_x=k_0$，$k_y=k_z=0$）和一电场 $\varepsilon_x=\varepsilon_y=0$，$\varepsilon_z=\varepsilon$，求电流作为 t 的函数。

第六章 费 密 面

金属是具有明确费密面的固体。按照自由电子理论，它的费密面是球面。但是，考虑到晶格周期场的作用后，费密面将发生哪些变化？这对于了解金属的物理性质是非常重要的。本章主要介绍简单金属的费密面以及测定费密面的实验原理。

6.1 状态密度

能带理论是在单电子近似的基础上建立起来的，电子将按照费密—狄喇克分布律填充能带中的各个状态。对物理量作统计计算时需要知道状态密度，有些实验观测的量还直接与它有关，所以状态密度的确定是重要的。

（一）状态密度

令$g_n(E)dE$为在第n个能带中能量为E至$E+dE$之间的状态数目，$g_n(E)$为第n个能带的状态密度，总的状态密度为

$$g(E)=\sum_n g_n(E) \tag{6.1}$$

如果把所有能带都约化到第一布里渊区内，令$f_n(\boldsymbol{k})$表示第n能带中波矢为$\boldsymbol{k}$的状态被电子占据的几率，则填充各能带的电子总数为

$$N = 2\sum_n \sum_k f_n(\boldsymbol{k})$$

$$= 2\sum_n \frac{V}{(2\pi)^3}\int f_n(\boldsymbol{k})d^3k \qquad (6.2)$$

系数 2 是由于每一状态可容纳自旋相反的两个电子，式中的积分区域为第一布里渊区。费密分布函数$f_n(\boldsymbol{k})$ 与k的关系是通过$E_n(\boldsymbol{k})$决定的，所以上式亦可表示为

$$N = \sum_n \frac{V}{4\pi^3}\int d^3\boldsymbol{k}\int dEf(E)\delta(E - E_n(\boldsymbol{k}))$$

$$= \sum_n \int dEf(E)g_n(E) \qquad (6.3)$$

其中

$$g_n(E) = \frac{V}{4\pi^3}\int d^3\boldsymbol{k}\delta\ (E - E_n(\boldsymbol{k})) \qquad (6.4)$$

这与声子模密度的表示形式完全相同。

$g_n(E)$ 也可以用一面积分来表示。令$S_n(E)$ 为等能面 $E_n(\boldsymbol{k}) = E$ 落在第一布里渊区内的面积，δk 为等能面 $S_n(E)$和$S_n(E+dE)$之间在k点的垂直距离(见图6.1)。在

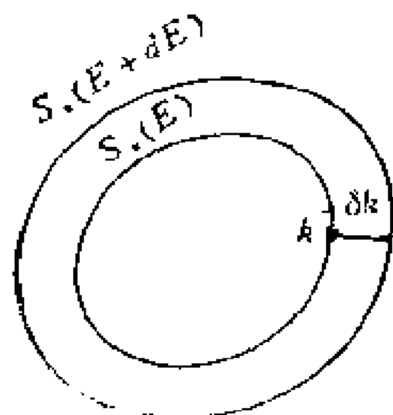


图6.1　等能面$S_n(E)$和$S_n(E+dE)$

能量E至$E+dE$之间所允许的状态数就等于等能面 $S_n(E)$ 和 $S_n(E+dE)$ 之间的体积与每一状态在 $\boldsymbol{k}$ 空间所占的体积之比，于是

$$g_n(E)dE=\frac{V}{4\pi^3}\int_{S_n}ds\delta k \tag{6.5}$$

$E_n(\boldsymbol{k})$ 的梯度$\nabla_{\boldsymbol{k}}E_n(\boldsymbol{k})$是一个垂直于等能面的矢量，其大小等于该方向$E_n(\boldsymbol{k})$ 的变化率，即

$$E+dE=E+|\nabla_{\boldsymbol{k}}E_n(\boldsymbol{k})|\,\delta k \tag{6.6}$$

所以

$$\delta k=\frac{dE}{|\nabla_{\boldsymbol{k}}E_n(\boldsymbol{k})|} \tag{6.7}$$

代入式（6.5）就得到

$$g_n(E)=\frac{V}{4\pi^3}\int_{S_n(E)}\frac{ds}{|\nabla_{\boldsymbol{k}}E_n(\boldsymbol{k})|} \tag{6.8}$$

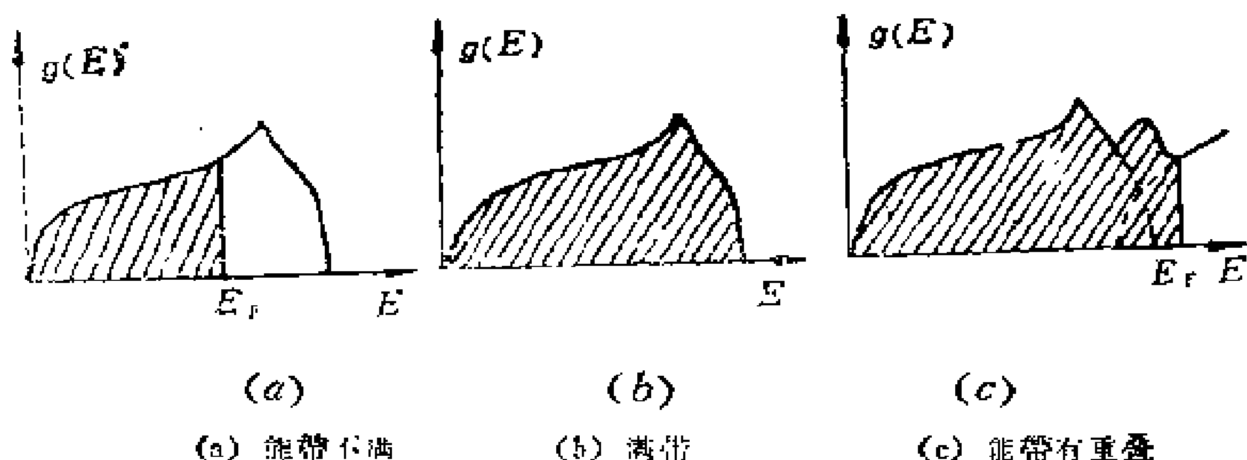
已知$E_n(\boldsymbol{k})$ 就可以求出$g_n(E)$ 。显然，$g_n(E)$ 与等能面的形状密切相关。如果等能面为球面，

$$E_n(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2k^2}{2m_e^*} \tag{6.9}$$

则很容易求出

$$g_n(E)=\frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}E^{1/2} \tag{6.10}$$

在能带极值附近，等能面可能是球面或椭球面，其 $g_n(E)$ 随E的变化是抛物线形的，大致情况如图6.2所示。



(a) 能带不满　　(b) 满带　　(c) 能带有重叠

图6.2　状态密度曲线

（二）软X射线发射谱

软X射线发射谱是研究金属能带结构的实验方法之一。当金属受到高能电子束的轰击时，金属的内层电子（如K层电子）被打出来，留下空的状态，导带中的电子就可以跃迁到空的状态中去，在跃迁的过程中发出光子（图6.3(a)）。

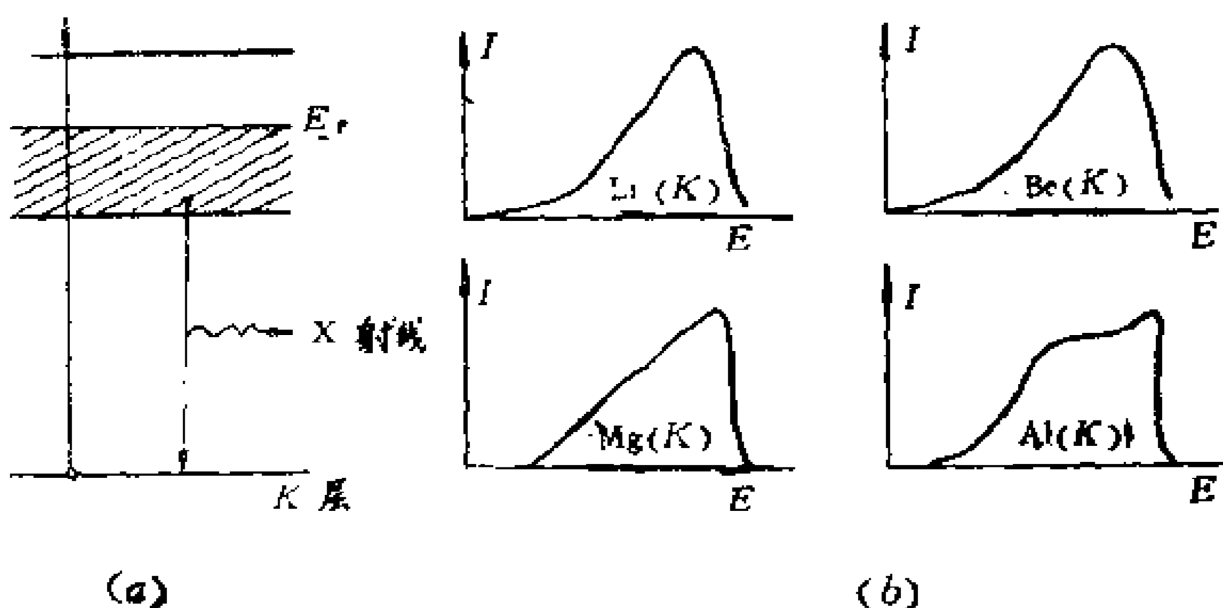


图6.3　软X射线发射谱

通常所发射的光子落在波长较长的X射线波段内，称为软X射线。图6.3(b) 给出几种金属的软X射线谱。

内层电子的能带非常窄可近似看成是自由原子的能级，X射线发射谱的宽度由导带中被电子占据部分的宽度即费密能级与能带底之差来决定。因此从发射谱的测量可以决定费密能级。发射谱的强度 $I(E)$ 与电子的状态密度和跃迁几率$p(E)$ 成正比，

$$I(E)\propto g(E)p(E) \tag{6.11}$$

一般来说，$p(E)$ 是 E 的缓变函数，$I(E)$ 实际上决定于$g(E)$，所以从发射谱曲线的形状可以推断状态密度曲线的形状。

6.2 费密面

在 k 空间中能量为 ε_F 的等能面称为费密面。自由电子的费密面是球面，电子的输运性质是各向同性的，由于晶格周期场的作用，费密面不是简单的球面，电子的输运性质也不再是各向同性的了。费密面的形状对于了解金属的物理性质特别是输运性质有重要的意义。但无论从理论上或实验上确定费密面的形状都是比较困难的。不过我们可以按照近自由电子近似的思想，从自由电子的球形费密面出发，考虑晶格周期场的微扰作用，分析球形费密面可能发生的变化　却可以有助于估计在一些金属中费密面的形状。

为简单起见，考虑二维正方格子。在图6.4中，(a) 是头两个布里渊区，第一布里渊区的边长为$1/a$，面积为$1/a^2$，a 是晶格常数。布里渊区的形状和大小均取决于晶体结构，

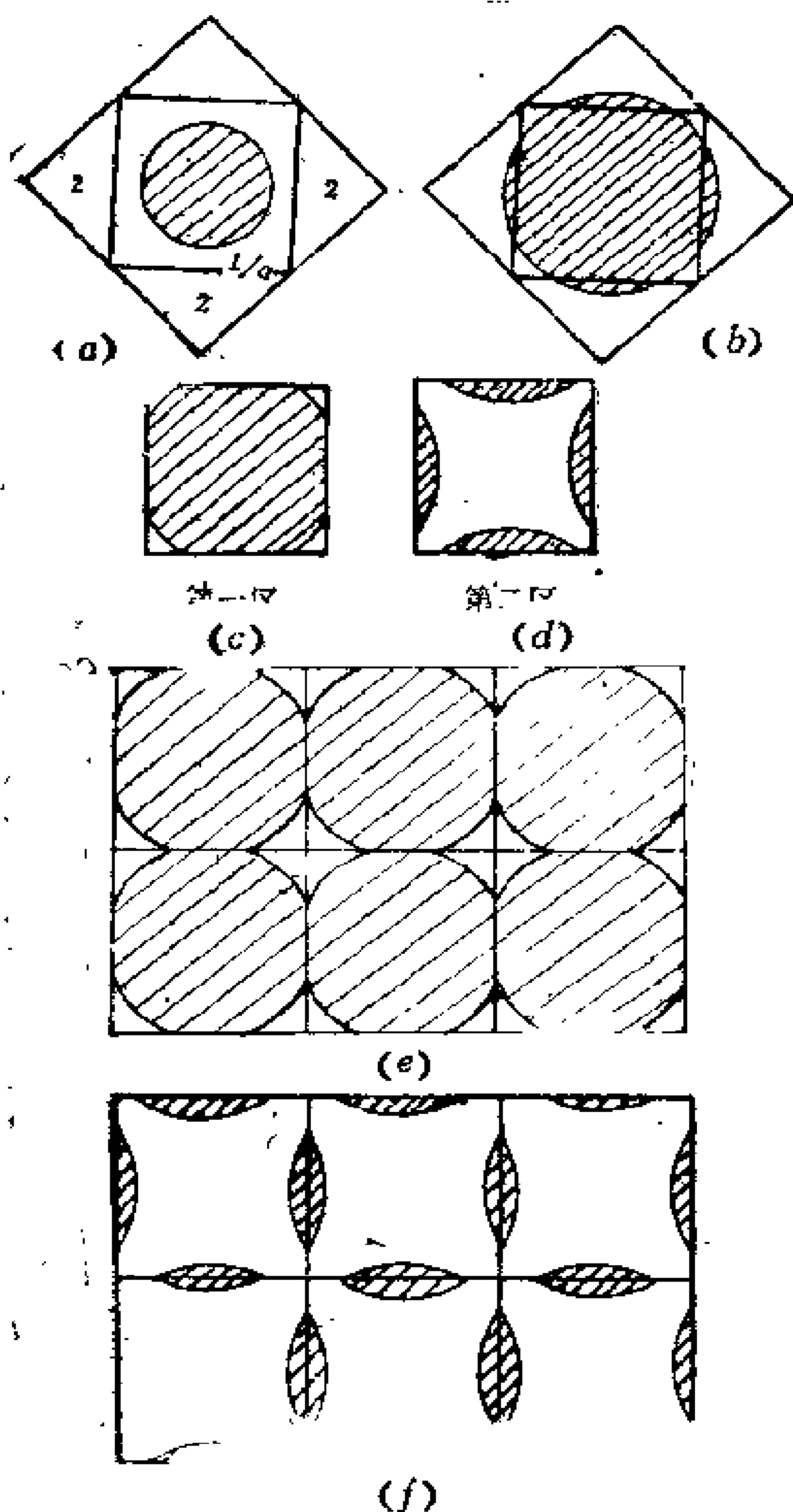


图6.4 二维正方格子的自由电子费密面
斜线部分表示被电子占据的状态

而自由电子的费密面的半径只依赖于电子密度，$k_F = (2\pi n)^{1/2}$。因此有两种可能，一是当 n 比较小时，费密面全部落在第一布里渊区内，如图 6.4a 中的圆；另一种可能是，当 n 较大时，费密面穿过第一布里渊区进入第二区，如图 6.4(b) 所示，这时第一区未被电子占满而电子又部分地填充了第二区。在第一和第二区中，费密面的形状是不相同的，图6.4(c) 和 (d) 是用简约区图式表示的图形，若用重复区图式则如图6.4(e) 和 (f) 所示。

现在考虑弱周期场的作用，这时费密面不再是球面。在分析费密面可能发生的变化时，我们注意到以下两点：(1) 在布里渊区边界上出现能隙；(2) 等能面与布里渊区界面垂直相割。

第 2 点是不难证明的。根据近自由电子近似，当 $\boldsymbol{k}$ 接近布里渊区界面时，电子的能量为

$$E(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{2}\left[E^0(\boldsymbol{k}) + E^0(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{G}_n)\right] + \frac{1}{2}\left[\left(E^0(\boldsymbol{k}) - E^0(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{G}_n)\right)^2 + 4|V(\boldsymbol{G}_n)|^2\right]^{1/2} \tag{6.12}$$

当 $\boldsymbol{k}$ 的端点落在布里渊区界面上时，

$$E^0(\boldsymbol{k}) = E^0(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{G}_n) \tag{6.13}$$

由式 (6.12) 得到

$$\frac{\partial E(\boldsymbol{k})}{\partial \boldsymbol{k}} = \frac{\hbar^2}{m}\left(\boldsymbol{k} - \frac{1}{2}\boldsymbol{G}_n\right) \tag{6.14}$$

$\partial E/\partial \boldsymbol{k}$的方向垂直于等能面，而矢量$\left(\boldsymbol{k} - \frac{1}{2}\boldsymbol{G}_n\right)$ 正好落在布里渊区界面上，如图6.5 所示，所以等能面和布里渊界面垂直相割。

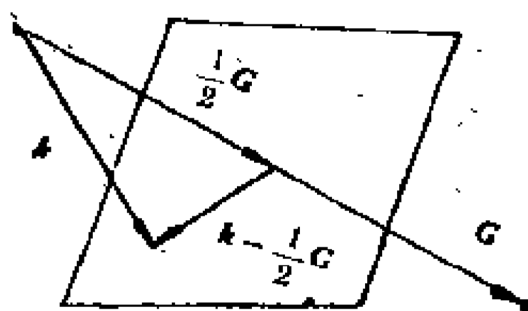


图6.5 矢量$k-\frac{1}{2}G_n$落在布里渊区界面上

考虑到上述因素，设想当电子密度逐渐增大时，球形费密面逐渐发生畸变，越靠近布里渊区界面畸变越大，穿过布里渊区界面时在界面处断开，费密面与界面垂直相割，如图6.6(a)所示。图6.6(b)是落在第一区的等能面图形，而图

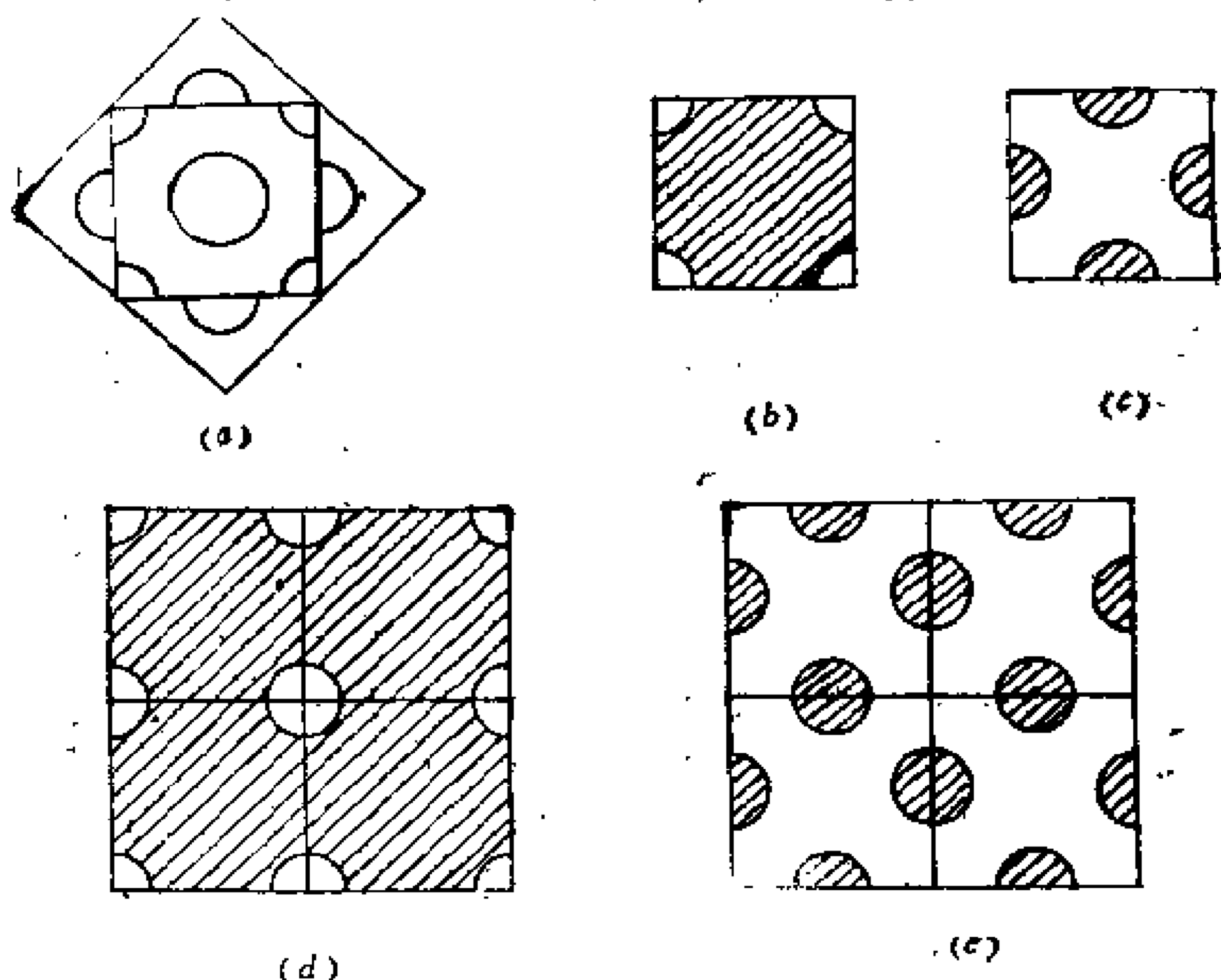


图6.6 二维正方格子近自由电子费密面

（c）则是把落在第二区的部分平移到第一区，即用简约区图式表示的图形，图（d）和（e）是将第一区和第二区的等能面用重复区图式表示的图形。与图 6.4 比较，费密面的形状发生较大的变化，原来比较尖锐的部分现在变得比较圆滑了。用这种简单的方法可以估计简单金属的费密面形状。

（一）碱金属

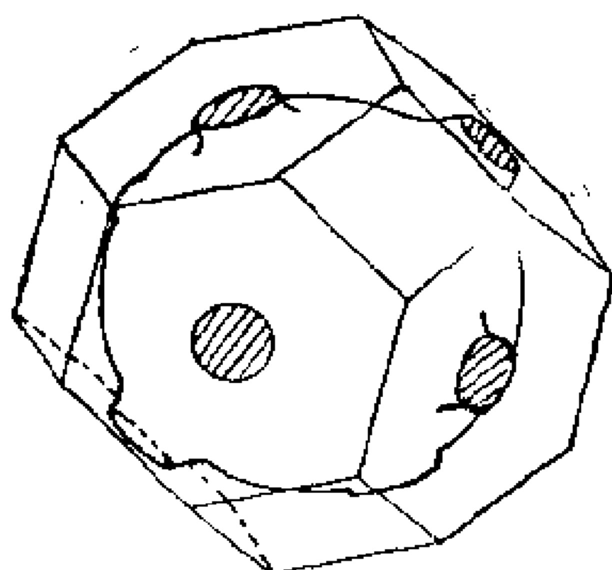
碱金属 Li，Na，K，Rb，Cs 具有体心立方结构，每原胞含有一个原子，每原子提供一个价电子。所以价电子只能把导带填至半满。若把价电子看成自由电子，其密度为 $n=2/a^3$，a 为晶格常数，则费密波矢为

$$k_F=(3\pi^2n)^{1/3}=0.620\left(\frac{2\pi}{a}\right) \tag{6.15}$$

体心立方晶格的第一布里渊区为12面体，从区域中心至界面的最短距离为 $0.707\left(\frac{2\pi}{a}\right)$，因此费密面完全包含在第一布里渊区内，周期场的作用只使它的形状发生极微小的畸变。所以碱金属的价电子很接近于自由电子。

（二）贵金属

贵金属 Cu，Ag，Au 具有面心立方结构，第一布里渊区为14面体。例如 Cu（$3d^{10}4s^1$），内层电子的能带均为满带，$4s$ 带不满。若把 $4s$ 电子看成是自由电子，则费密面亦完全包含在第一布里渊区内。但它与八个六边形界面很接近，在这些方向（[1 1 1] 方向）上费密面发生畸变，凸向布里渊区界面。整个费密面变为一个球面沿八个[1 1 1]方向各伸出一个圆柱形的“颈”，如图 6.7 所示。这种基于



6.7　Cu的费密面

自由电子基础上的分析与实验结果是吻合的。虽然铜与碱金属的价电子都很接近于自由电子，但铜与碱金属不同，铜原子的$3d$电子层是满的，而碱金属却没有$3d$电子。由于$3d$和$4s$能级相距较近，形成晶体后$3d$带与$4s$带完全重叠在一起，$3d$带窄$4s$带比较宽。在图6.8中给出$3d$和$4s$带的态密度随能量的变化曲线，图中虚线表示费密能的位置。$3d$带是满的，

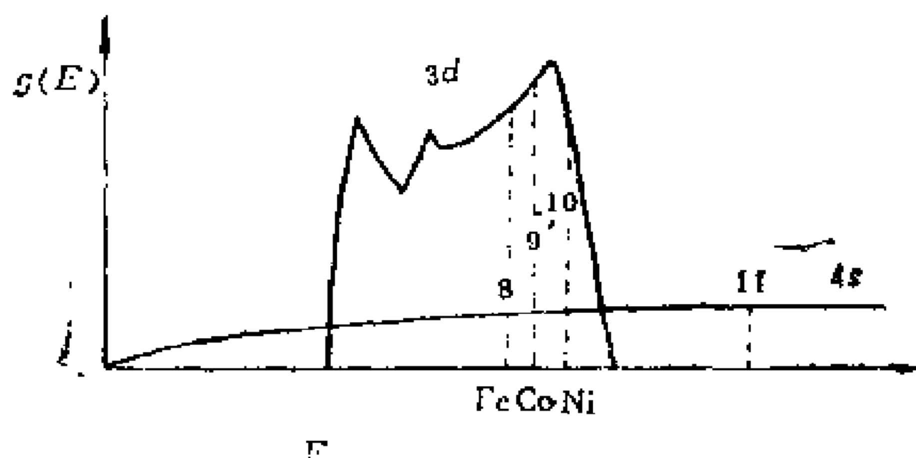


图6.8　Cu和过渡金属的3d与4s带

其带顶离费密能级不太远，它对晶体的性质产生的影响要比碱金属的满带更强。例如，贵金属的压缩系数要比对应的碱金属低大约1～2个数量级，与贵金属中有满的 d 能带是有密切关系的。

（三）二价金属

二价金属 Ca，Sr，Ba 属于立方晶系，每原胞有2个价电子，可以把 S 带填满，但与更高的空能带有重叠，仍是导体。按自由电子计算，费密面所含的体积为

$$\frac{4\pi}{3}k_F^3=\frac{4\pi}{3}\left(3\pi^2\frac{2}{V}\right)=\frac{(2\pi)^3}{V} \tag{6.16}$$

恰好等于布里渊区的体积，其中 V 是原胞的体积。所以费密面必定穿过布里渊区的界面，电子不能全部填满第一布里渊区，但却有一些电子要填入第二区。

至于 Be，Mg，Zn，Ca 等二价金属，它们具有六方密积结构，每原胞有2个原子共4个价电子。其第一布里渊区为一六方柱，但可以证明与其上下两个六边形界面相联系的结构因子为零（习题6.4），所以它们不是能量的不连续面。可以定义一种更大的区域，在区域界面上出现能量不连续跃变，这种区域称为琼斯区。

（四）三价金属

最典型的三价金属是 Al，面心立方结构，其第一布里渊区的形状与 Cu 相同。但有三个价电子，自由电子费密面的半径比较大，第一布里渊区全被包含在费密面内，一些电子填充到了第二、三和四区。图 6.9 是将二、三和四区被填充的部分平移到第一区中所得到的图形。

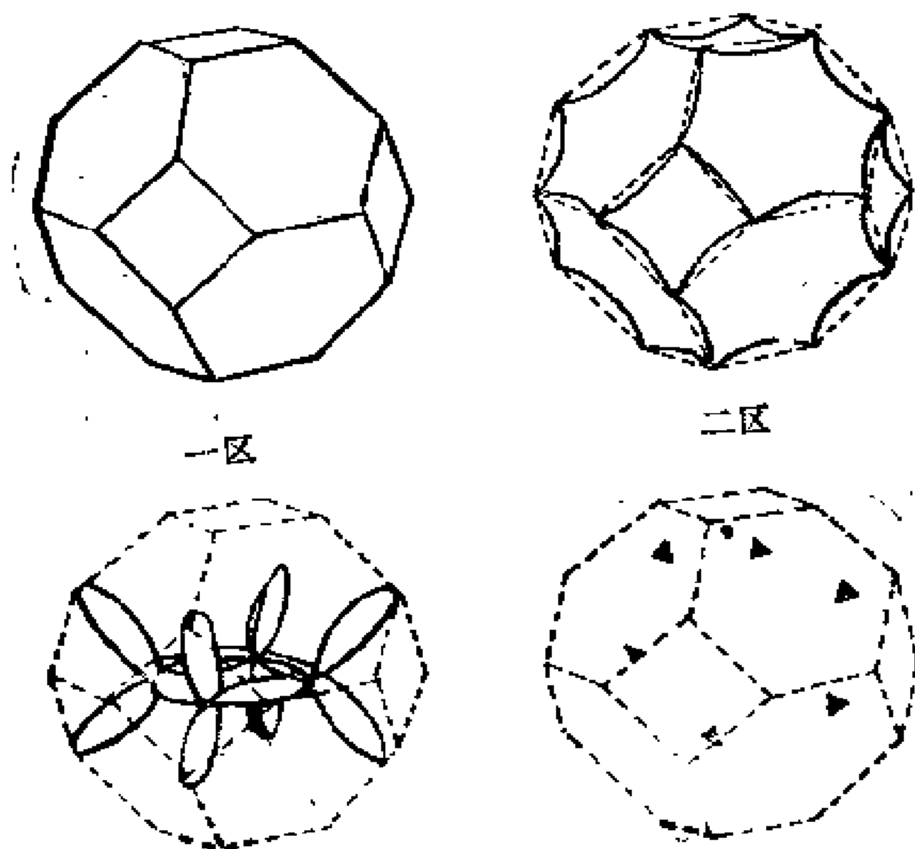


图6.9　Al的费密面

（五）过渡金属

过渡金属的特点是含有未满的d壳层。碱土金属的d壳层是空的而贵金属d壳层是满的。由于d壳层的半径比S电子小很多，原子之间d电子云的重叠小，所以d带比较窄。d带含有5个子带总共可容纳$10N$个电子，状态密度较大。相反，S带比较宽，只能容纳$2N$个电子，状态密度要比d带小。可以认为过渡金属的能带结构与其相邻的贵金属类似，如图6.8所示。因为$3d$和$4s$带重叠，所以应考虑$3d$和$4s$电子同时填充$3d$和$4s$带至同样的高度。图6.8中虚线上的数字是每个原子的$3d$和$4s$电子总数，虚线表示费密能级的位置。Cu

共有11个$3d+4s$电子，除将$3d$带填满外还把$4s$带填至半满，高于$3d$带很多。$4s$带很宽，状态密度小，每增加一个电子，能带填充的高度就有明显的增高。所以Cu虽然比 Ni 多一个电子，但其费密能级却比 Ni高，这是Ni的结合能比Cu大的主要原因。

过渡金属的 d 能带不满又与 s 带重叠，能带结构比简单金属复杂。d 电子要比 s 电子受原子核的束缚更紧，仅从自由电子的费密面出发考虑晶格周期场引起的畸变是难以得到过渡金属的费密面的。

6.3 回旋共振

在磁场的作用下，电子的运动方程为

$$\hbar\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}=-e\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B} \tag{6.17}$$

其中$\boldsymbol{v}$是电子的平均速度，$\boldsymbol{B}=B\hat{z}$是磁感强度。可见$\boldsymbol{k}\perp\boldsymbol{B}$，同时

$$\frac{dE(\boldsymbol{k})}{dt}=\nabla_{\boldsymbol{k}}E(\boldsymbol{k})\cdot\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}$$

$$=-e\boldsymbol{v}\cdot(\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B})=0 \tag{6.18}$$

说明磁场的作用不改变电子的能量。但却可以使电子在等能面上运动，$k_z=$常数的平面与等能面的交线就是电子在k空间运动的轨道，轨道平面垂直于磁场，如图6.10所示。

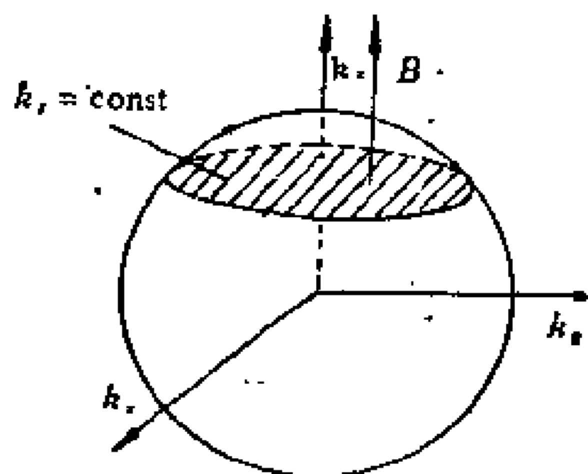
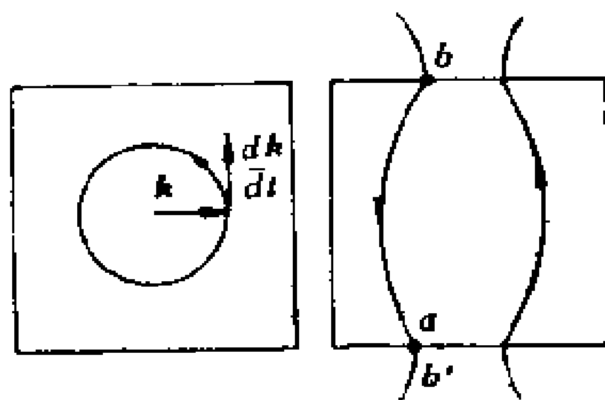


图6.10　电子在磁场中沿等能面运动

（一）闭合轨道与开放轨道

磁场作用下电子在费密面上运动的轨道有两种类型，闭合轨道与开放轨道。当费密面完全处在第一布里渊区内时，电子在费密面上的运动轨道是闭合的（图6.11(a)）。当费



(a) 闭合轨道　　　　(b) 开放轨道

图6.11　电子在费密面上的运动轨道

密面与布里渊区界面相接触时（图6.11（b）），由于 b点与 b'点只相差一个倒格矢而互相等价，所以电子从 b 点运动至 a点便立即返回到 b 点。若用重复区图式表示，则电子便可

以从一个区到另一个区运动，轨道是不闭合的。这种轨道称为开放轨道。为了简单，下面的讨论只限于闭合轨道的情形。

（二）回旋频率

由式（6.17）可得到在时间δt内波矢$\boldsymbol{k}$的改变

$$\delta \boldsymbol{k} = -\frac{e}{\hbar}(\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B})\delta t \tag{6.19}$$

它垂直于$\boldsymbol{B}$也垂直于$\boldsymbol{v}$。令$v_{\perp}$为$\boldsymbol{v}$垂直于$\boldsymbol{B}$的分量，从上式可得出

$$\begin{aligned} \delta k &= -\frac{e}{\hbar}v_{\perp}B\,\delta t \\ &= -\frac{eB}{\hbar^2}(\nabla_{\boldsymbol{k}}E)_{\perp}\delta t \end{aligned} \tag{6.20}$$

其中$(\nabla_{\boldsymbol{k}}E)_{\perp}$表示$E$的梯度在垂直于磁场的轨道平面上的投影。由此得出电子沿费密面上的闭合轨道运动的周期为

$$T = \frac{\hbar^2}{eB}\oint\frac{\delta k}{(\nabla_{\boldsymbol{k}}E)_{\perp}} \tag{6.21}$$

园频率$\omega_C = 2\pi/T$称为回旋频率。

为了具体计算T，考虑垂直于$\boldsymbol{B}$的平面上能量为E和$E+\Delta E$的两轨道（图6.12），Δk表示这两个轨道在k点的垂直距离，于是

$$\Delta E = (\nabla_{\boldsymbol{k}}E)_{\perp}\Delta k \tag{6.22}$$

式（6.21）就可写为

$$T = \frac{\hbar^2}{eB}\oint\frac{\delta k\,\Delta k}{\Delta E} \tag{6.23}$$

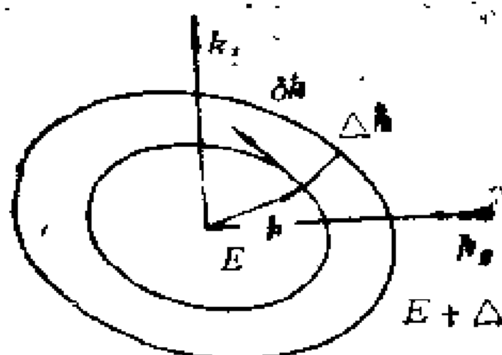


图6.12　δk与Δk

当$\Delta E\to 0$时就得到

$$T=\frac{\hbar^2}{eB}\frac{\partial A(E)}{\partial E} \tag{6.24}$$

其中 $A(E)$ 是能量为E的轨道面积。若电子具有球形费密面，则

$$\begin{aligned}A(E)&=\pi(k_x^2+k_y^2)\\&=\pi\left(\frac{2m_c^*E}{\hbar^2}-k_z^2\right)\end{aligned} \tag{6.25}$$

对一定的k_z，得出

$$m_c^*=\frac{\hbar^2}{2\pi}\left(\frac{\partial A}{\partial E}\right)_{k_z=\text{const}} \tag{6.26}$$

回旋频率为

$$\omega_C=\frac{2\pi}{T}=\frac{eB}{m_c^*} \tag{6.27}$$

（三）回旋共振

既然磁场作用下电子在垂直于磁场的平面上沿费密面以频率ω_C作回旋运动，如果在垂直于磁场的方向还有频率为ω的交变电场作用，那么电子就可以从交变电场吸收能量。当

$\omega=\omega_c$时出现共振吸收，这种现象称为回旋共振。由共振条件$\omega=\omega_c$可以决定ω_c，从而得出电子的有效质量m_c^*。这是一种直接测量m_c^*的比较精确的方法。

可以证明，能够产生尖锐共振的条件是$\omega_c\tau\gg1$，τ是电子的驰豫时间。这个条件的意义是，在相继两次碰撞之间电子绕磁场转了许多圈。为了减少杂质、缺陷以及声子等对电子的散射，增大τ值，在实验时应当选用高质量的纯净单晶样品，并在低温下进行实验。交变电场的频率一般在微波范围内。

（四）阿兹贝尔-卡纳共振

由于趋肤效应，交变电场只能穿透金属表面很薄的一层。为了研究金属的回旋共振，阿兹贝尔-卡纳提出一种特殊的实验方法。如图6.13所示，互相垂直的静磁场和交变电

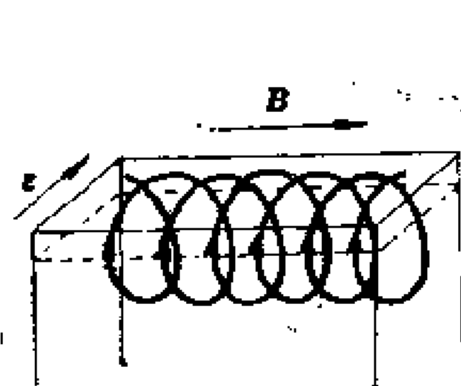


图6.13 阿兹贝尔-卡纳共振

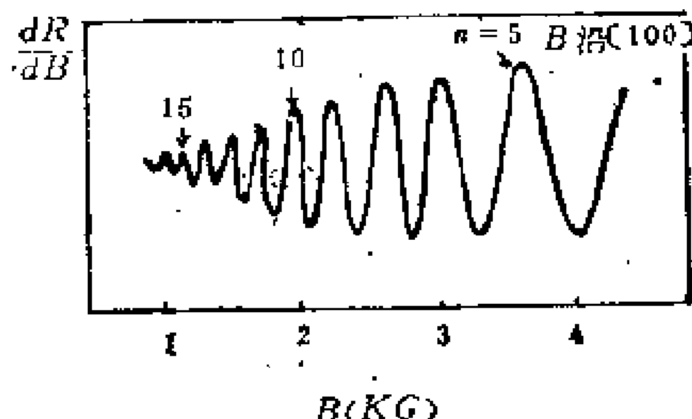


图6.14 Cu在4.2K时的阿兹贝-尔卡纳共振

场平行于金属表面，图中δ为穿透深度。当电子绕磁场回旋的轨道半径大于δ时，电子每转一圈中只有进入厚度为δ的表层内时才能受到交变电场的作用。如果电场与电子的回旋

运动挺条件

$$\omega = n\omega_c, \quad n=1,\ 2,\ 3,\ \cdots \tag{6.28}$$

达到同步，则电子每次进入 δ层内都受到同样电场的作用而出现共振吸收。这种现象称为阿兹贝尔-卡纳共振。根据式（6.27），共振峰出现的条件随磁场的变化为

$$\frac{1}{B} = \frac{ne}{m_c^* \omega}, \quad n=1,\ 2,\ 3,\ \cdots \tag{6.29}$$

所以，固定频率 ω 改变 B 就可以观察到一系列共振峰。图6.14是 Cu 的实验结果，$\frac{dR}{dB}$为表面电阻对B的导数。

6.4 德哈斯-范阿尔芬效应

1930年德哈斯和范阿尔芬在低温（14.2K）和强磁场下测量了金属Bi 的磁化率 χ，发现 χ 随磁场变化而振荡（图6.15）。后来在其他许多金属中也观察到类似现象，这类磁化

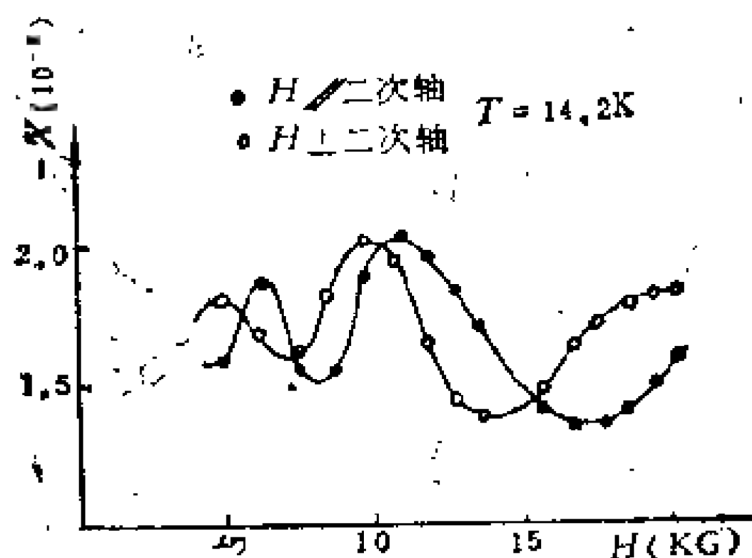


图6.15 Bi单晶的德哈斯-范阿尔芬效应

率随磁场改变而振荡的现象称为德哈斯-范阿尔芬效应。除了磁化率外，在电导率、磁致伸缩等其他物理量的测量中也发现类似的振荡现象。这类振荡现象是由于在磁场中电子轨道的量子化引起的，通过振荡周期的测量可以决定费密面的形状。这是目前测定费密面的最有效的方法。

（一）磁场中电子运动的量子化

为了简单，我们考虑自由电子的情形。在磁场中电子的薛定谔方程为

$$\frac{1}{2m}\left(-i\hbar\nabla+e\boldsymbol{A}\right)^2\Psi=E\Psi \tag{6.30}$$

$\boldsymbol{A}$为矢势。设磁场沿Z方向，$\boldsymbol{B}=B\hat{z}$，取$\boldsymbol{A}=Bx\hat{y}$，上式就变成

$$\frac{1}{2m}\left(-i\hbar\nabla+eBx\hat{y}\right)^2\Psi=E\Psi \tag{6.31}$$

$\hat{y}$，$\hat{z}$为y，z轴的单位矢量。这方程与无磁场时的区别只是在势中出现x坐标。令

$$\Psi=e^{i(k_y y+k_z z)}\phi(x) \tag{6.32}$$

代入式（6.31）得到$\phi(x)$所满足的微分方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\phi(x)}{dx^2}+\frac{m\omega_c^2}{2}(x-x_0)^2\phi(x)$$

$$=\left(E-\frac{\hbar^2k_z^2}{2m}\right)\phi(x) \tag{6.33}$$

其中$\omega_c=eB/m$为回旋频率，$x_0=-\hbar k_y/eB$。这是一个以x_0为中心的一维简谐振子的薛定谔方程。振子的能量为

$(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_c$，于是电子的能量为

$$E=\frac{\hbar^2k_z^2}{2m}+(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_c, n=0,1,2,\cdots \quad (6.34)$$

可见，沿磁场方向（z 方向）电子仍保持自由运动，能量为 $\hbar^2k_z^2/2m$，而在垂直于磁场的 $x-y$ 平面上电子的运动是量子化的，从原来准连续的能量 $\hbar^2(k_x^2+k_y^2)/2m$ 变为一系列断续的能级 $(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_c$。这一结果是朗道最先得到的，称为朗道能级。电子的能谱从无磁场时的准连续谱变为一维的子能带，如图6.16所示，每一个子能带的临界能量为 $(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_c$。

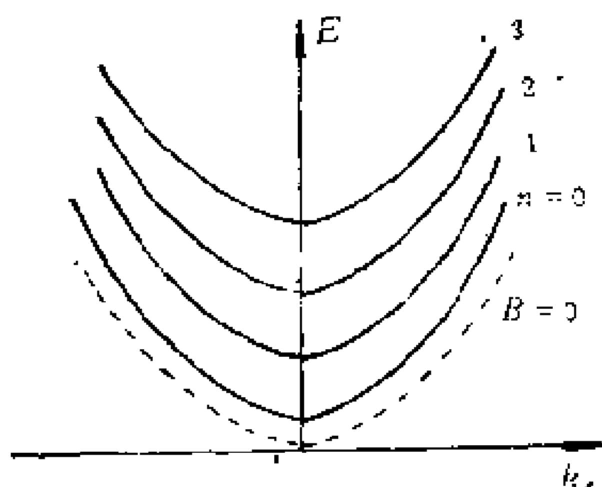


图6.16　自由电子的一维子能带

（二）状态密度

在波函数 ψ 中只出现 k_y 和 k_z，而函数 ϕ 又依赖于 k_y 和量子数 n，所以电子状态不再由 k_x，k_y，k_z 而是通过 k_y，k_z 和 n 来确定。但电子的能量只与 k_z 和 n 有关，给定 k_z 和 n 能量

就确定了，而k_y可以取不同的值，这些状态是简并的。k_y的取值范围取决于x_0，它代表电子的平均位置，它只能在晶体线度L_x的范围内变动。所以k_y的最大值为

$$k_{y\,max} = \frac{eB}{\hbar} x_{0\,max} = \frac{eB}{\hbar} L_x \tag{6.35}$$

而k_y的允许值是以 $2\pi/L_y$ 为间隔在k_y轴上均匀分布的，因此在 0 ～$k_{y\,max}$内允许的k_y数目，即简并度为

$$\rho = \frac{L_y}{2\pi} k_{y\,max} = \frac{m\omega_C}{2\pi\hbar} L_x L_y \tag{6.36}$$

同样，k_z的允许值也是以$2\pi/L_z$为间隔在k_z轴上均匀分布的，在dk_z范围内共有$\frac{L_z}{2\pi}dk_z$个不同的值。对于每一个k_z，都有ρ个不同的k_y。所以对于一定的n，在k_z至k_z+dk_z内的状态数目为

$$g(k_z,\ n)\,dk_z = \frac{2V}{(2\pi)^2}\ \frac{m\omega_C}{2\pi\hbar} dk_z \tag{6.37}$$

其中因子 2 是考虑到电子自旋而引入的。$V = L_x L_y L_z$ 是晶体的体积，为了方便取$V = 1$。

利用式（6.34）将k_z用E来表示就得到第n个子能带中能量在E到$E+dE$的状态数为

$$g(E,\ n)dE = \frac{\hbar\omega_C}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\left[E - \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_C\right]^{-1/2} dE \tag{6.38}$$

对所有能谷在E以下的子能带求和就得到总的状态密度

$$g(E)=\sum_n g(E, n)$$

$$=\frac{\hbar\omega_c}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sum_n\left[E-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_c\right]^{-1/2} \tag{6.39}$$

$g(E)$ 随E的变化曲线如图6.17所示，图中虚线为无磁场时

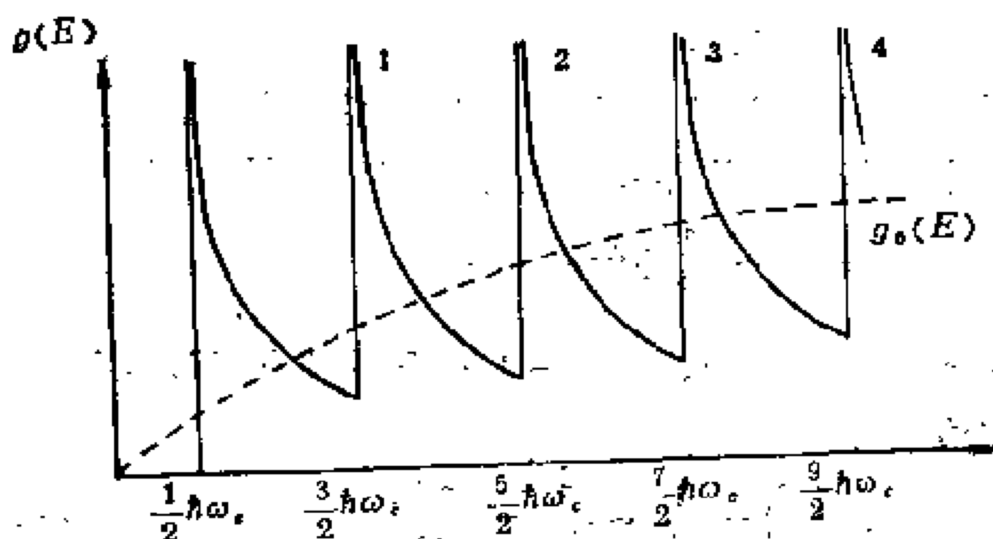


图6.17　$g(E)\sim E$曲线

自由电子的状态密度 $g_0(E)$ 随E的变化曲线。现在 $g(E)\sim E$ 曲线出现一系列峰值，相邻两峰之间的能量间隔为$\hbar\omega_C$。

（三）磁化率振荡的原因

根据状态密度曲线的特点可以说明产生磁化率振荡的原因。如果费密能 ε_F落在第 n 和第 $n+1$ 个子能带的临界能量之间，即

$$(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_c<\varepsilon_F<(n+\frac{3}{2})\hbar\omega_c \tag{6.40}$$

那么随着磁场的增加每个子能带的能量和状态数目也相应增加。因为总的电子数不变，所以电子将在各个子能带中再分布。当第 n 个子能带的临界能量 $E_n = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega_c$ 从 ε_F 以下随磁场增加而上升到 ε_F 之上时，原来填充第 n 个子能带的电子现在全部落入第 $n-1$ 个子能带中，体系的总能量 U 将减少。然后随磁场的增加，U 又开始上升，直到下一个子能带的临界能量 E_{n-1} 超过 ε_F 时 U 再次下降。这样，电子的总能量将随着磁场的改变而发生周期性的变化。设在 $B=B_1$ 时第 n 个子能带的临界能量恰好在费密能处，即

$$E_n = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega_C = \varepsilon_F \tag{6.41}$$

当磁场增至 $B=B_2$ 时，第 $n-1$ 个子能带的 E_{n-1} 上升至 ε_F。则每当满足条件

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{1}{B_1} - \frac{1}{B_2} = \frac{e\hbar}{m\varepsilon_F} \tag{6.42}$$

就出现一次电子从上一个子能带被空出而转到比它能量更低的子能带中去的情况，总的能量将以 $\Delta(\frac{1}{B})$ 为周期随 $1/B$ 而变化。体系的磁化强度

$$M = -\frac{\partial U}{\partial B} \tag{6.43}$$

亦将随 $1/B$ 而振荡。条件 (6.42) 也可以通过费密面垂直于磁场的极大截面积来表示

$$\Delta(\frac{1}{B}) = \frac{2\pi e}{\hbar A} \tag{6.44}$$

现在来分析磁场引起电子状态在 k 空间分布的变化。无

磁场时电子状态在 k 空间是均匀分布的，沿Z方向加入磁场后，电子沿着垂直于磁场的平面与费密面的交线运动。这些轨道是量子化的，对于一定的k_z，轨道的能量从无磁场时的

$$E_{\perp}=\frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2+k_y^2)=\frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{m} \tag{6.45}$$

变为 $(\frac{1}{2}+n)\hbar\omega_C$。相邻朗道能级之间的间隔为 $\hbar\omega_C$；每个朗道能级所含的状态数为式（6.36）决定。而当 $B=0$ 时，能量间隔 $dE_{\perp}=\hbar\omega_C$ 内的状态数为

$$\frac{L_xL_y}{(2\pi)^2}dk_xdk_y=\frac{L_xL_y}{2\pi\hbar}m\omega_c \tag{6.46}$$

与式（6.36）相同。说明在$B=0$时 $dE_{\perp}=\hbar\omega_c$ 中所含的状态数与属于一个朗道能级的状态数相等。因此，原来在 k 空间均匀分布的状态代表点由于轨道量子化而凝聚在一些同心园上，每个园上分布着能量为 $(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_c$ 的简并态，如图6.18所示。再令k_z取不同的值，就得到许多轴线平行于 B

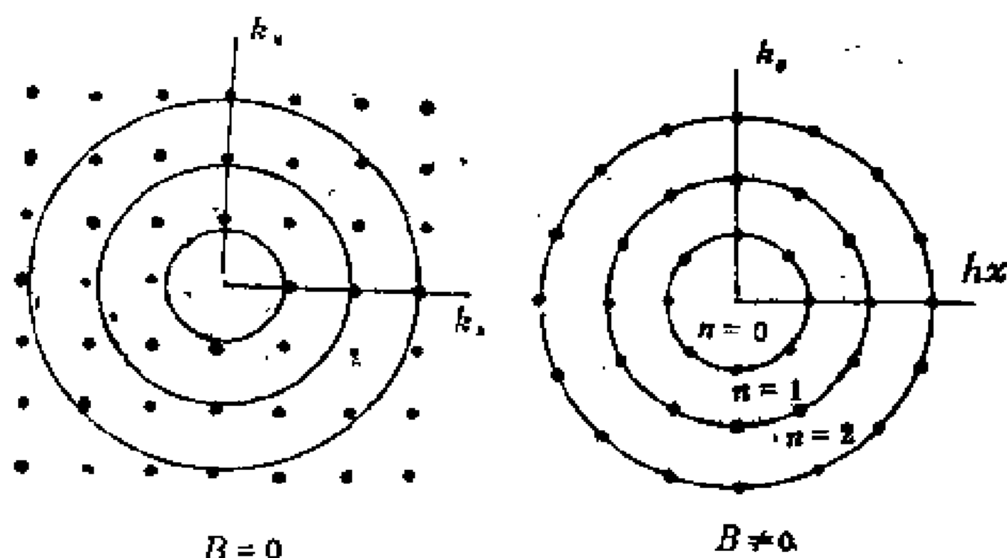


图6.18　在k_z = 常数的平面上的状态分布

的同心园柱，原来均匀分布的状态由于量子化现在凝聚在许多同心园柱上，如图6.19所示。每个园柱上的能量均由式

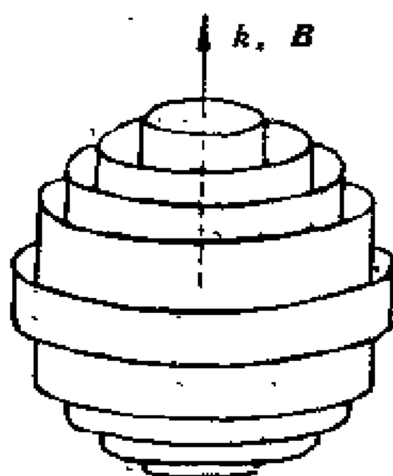


图6.19 电子状态凝聚在同心园柱上

(6.34) 决定，但量子数 n 的取值不同。每个园柱与 $B=0$ 时的费密面的交线代表能量为 ε_F 的量子化轨道，每个量子化轨道都是高度简并的。这样，磁场的作用使费密面量子化为许多能量为 ε_F 的等能线，其数目由量子数 n 决定。n 可用下式来估计

$$n \approx \frac{\varepsilon_F}{\hbar\omega_C} = \frac{m\varepsilon_F}{e\hbar B}$$

$$= (0.86\times10^{8}\frac{\mathrm{G}}{\mathrm{eV}})\ \frac{\varepsilon_F}{B} \qquad (6.47)$$

金属的 ε_F 一般为几个eV，所以即使 B 高达 10^4G，n 的数量级仍为 10^4，可见等能线是非常密集的。虽然磁场使电子的能量及状态发生了根本性的变化，但费密面只发生极微小的畸变，垂直于 B 的截面的形状仍保持不变。这使我们有可能通过德哈斯-范阿尔芬效应来研究费密面。

随着磁场逐渐增大，每个园柱的截面积增大，费密面内

半径最大的园柱首先越过费密面，这时电子被空出而填入费密面内其余的园柱上。所以每当一个园柱越过费密面时电子的总能量便出现一次突变，变化的周期由式（6.44）决定。

（四）费密面的测定

上面只是从自由电子出发来说明产生德哈斯-范阿尔芬效应的原因，对于布洛赫电子亦有同样的结果。可以证明，磁化率的振荡周期与垂直于磁场的费密面极值截面积 A_e 成反比，即

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right)=\frac{2\pi e}{\hbar A_e} \tag{6.48}$$

所以在某些方向上可以同时出现几种振荡周期，它们相应于垂直该方向的极值截面。例如在图6.21中垂直于k_z方向就有3个极值截面，（1）和（2）是极大截面，（3）是极小截面。总之，改变磁场的方向，测出振荡周期就可以得出垂直于该方向的 A_e，然后根据不同方向的 A_e 确定费密面的形状。

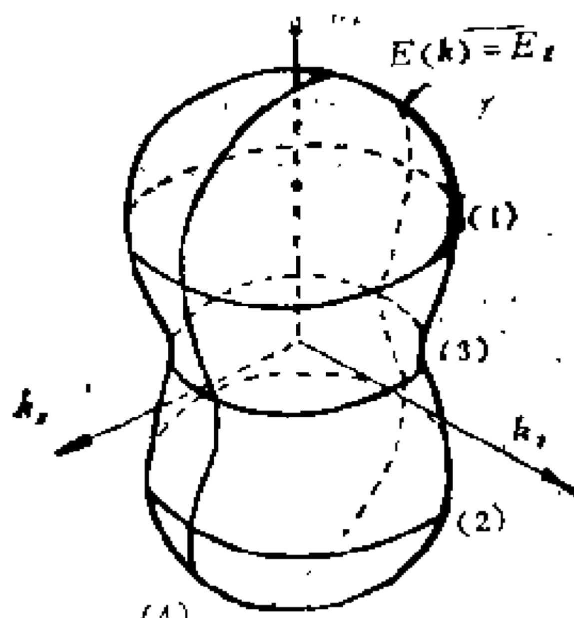


图6.21　费密面上的极值轨道

习　　题

6.1 设电子的能量为

$$E(k)=\frac{\hbar^2k_x^2}{2m_1}+\frac{\hbar^2k_y^2}{2m_2}+\frac{\hbar^2k_z^2}{2m_3}$$

求状态密度

6.2 简单立方晶格S带的能量为

$$E(k)=\varepsilon_s-\beta-2\gamma(\cos k_xa+\cos k_ya+\cos k_za)$$

画出在 $k_x\sim k_y$平面上的等能线。

6.3 二维长方晶格，原胞边长为 $a=2b$，若每原子提供2个价电子，试分别用简约区图式和重复区图式表示出自由电子的费密面。

6.4 有一六方密积晶格，(1) 试证明晶体势 $V(\boldsymbol{r})$ 的付里叶分量$V(\boldsymbol{G}_C)=0$，$\boldsymbol{G}_C$是沿C轴方向的最短倒格矢；(2) $V(2\boldsymbol{G}_C)$ 是否也等于零？利用这些结果说明为什么由单价原子所构成的六方密积晶格不可能得到绝缘体。

6.5 分析有磁场作用时布洛赫电子在 $\boldsymbol{r}$ 空间和 $\boldsymbol{k}$ 空间中的运动轨道的关系，并证明$\boldsymbol{k}$空间的轨道面积S和 $\boldsymbol{r}$空间的轨道面积 A之间的关系为

$$A=\left(\frac{\hbar}{eB}\right)^2S$$

第七章 半 导 体

半导体是一类导电性质介于金属与绝缘体之间的材料。室温下它的电阻率约在 $10^{-2}\sim10^{9}\Omega\cdot cm$ 范围内，而金属为 $10^{-6}\Omega\cdot cm$，绝缘体为$10^{16}\sim10^{22}\Omega\cdot cm$。半导体的电阻率明显地依赖于温度，参与导电的载流子除电子外还有带正电的空穴。这些特点是由电子的能带结构决定的。本章在能带理论的基础上介绍半导体的基本物理性质。

7.1 晶体结构

周期表中只有三个元素 Si、Ge和α-Sn是半导体，它们是同一族的四价元素，都具有金刚石结构。原子之间以共价键相结合，每个原子的四个价电子形成SP^3杂化，与四个近邻原子形成四个共价键，图 7.1 是一个平面示意图。

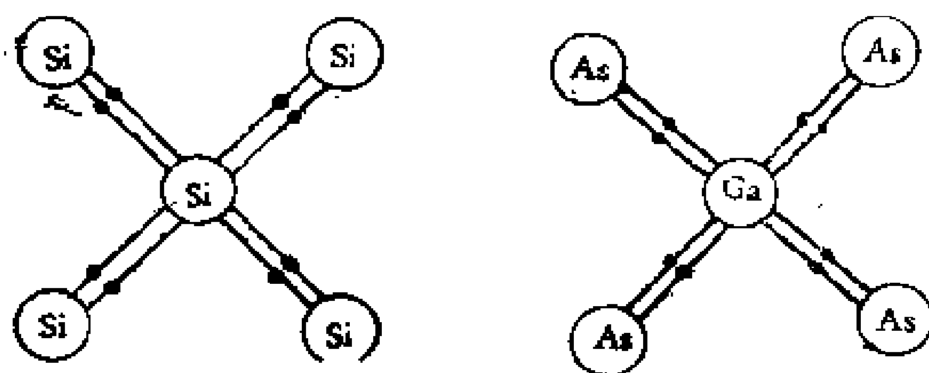


图7.1 Si和GaAs的四面体键

除了元素半导体外还有大量AB型化合物亦是半导体。当A为三价元素B为五价元素时，例如GaAs，InSb等，称为Ⅲ—Ⅴ族化合物。当A为二价元素B为六价元素时，例如ZnS，CdS等，称为Ⅱ—Ⅵ族化合物。此外，还有Ⅳ—Ⅳ族和Ⅳ—Ⅵ族化合物。

Ⅲ—Ⅴ族化合物是闪锌矿结构，原子的排列情况和金刚石相同，在金刚石结构中是由两套面心立方格子套构而成，但在闪锌矿结构中只是这两套面心立方格子分别属于不同元素而已。例如GaAs就是由Ga和As的面心立方格子沿体对角线方向平移1/4周期互相套构而成，每个Ga原子被4个As原子包围，As原子处在正四面体的顶角上。晶体的结合主要靠共价键，Ga和As共有8个价电子，由于As的负电性比Ga高，所以每个键的电子偏向于As造成As带负电而Ga带正电，还含有部分离子键的成分。

大部分Ⅱ—Ⅵ族化合物也是闪锌矿结构，如CdS，ZnS等，主要靠共价键相结合，但和Ⅲ—Ⅴ族化合物一样亦含有部分离子键成分，而且离子键所占的比重要比Ⅲ—Ⅴ族化合物大一些。至于Ⅳ—Ⅵ族化合物，如PbTe，PbSe，PbS等则属于NaCl结构，原子间的结合主要靠离子键。

7.2 能带结构

半导体与绝缘体的能带结构的主要差别在于分隔导带与价带的禁带宽度E_g的大小，半导体的E_g比绝缘体小得多。半导体的性质取决于价带与导带，图7.2是一种理想的半导体能带结构模型，导带$E_c(\boldsymbol{k})$和价带$E_v(\boldsymbol{k})$与波矢$\boldsymbol{k}$的关系均取标准形式

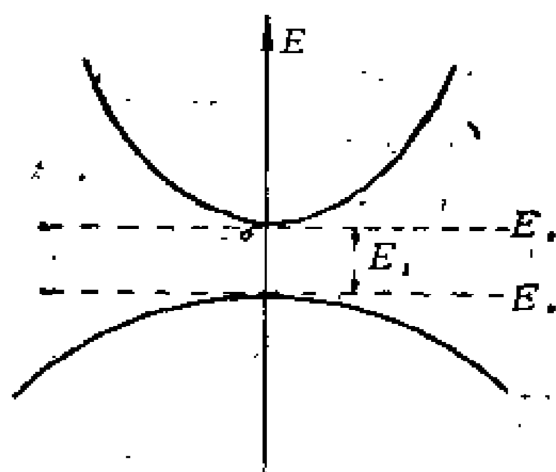


图7.2　理想的半导体能带结构

$$E_C(k) = E_C + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \tag{7.1}$$

$$E_v(k) = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h} \tag{7.2}$$

其中E_C和E_v分别是导带底和价带底的能量，$E_g = E_C - E_v$，m_e和m_h分别是电子与空穴的有效质量。利用这种理想的能带模型可以对半导体的物理性质作一些定性的说明，但要得到更精确的结果必须考虑实际的能带结构。

实际半导体的能带结构是比较复杂的，其中最接近于理想结构的就是Ⅲ—Ⅴ族化合物，其能带结构如图 7.3 所示。

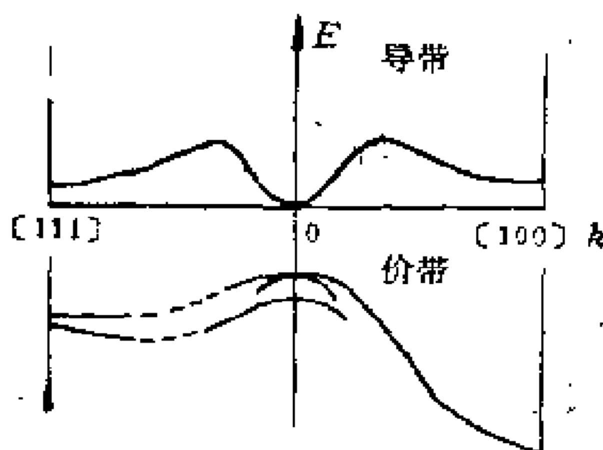
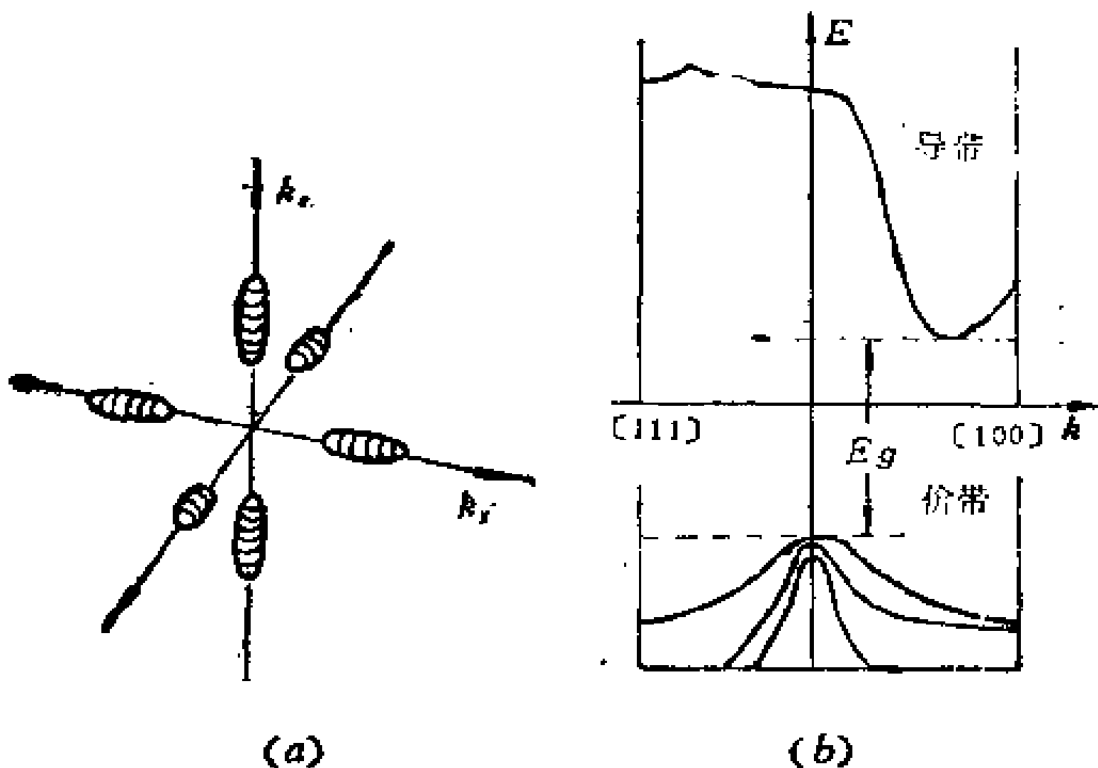


图7.3　GaAs的价带与导带

导带底在 $k=0$处，但沿〔1 0 0〕方向还有能量更高的第二个极小（又称为能谷）。在能谷附近E和k的关系可以写成式（7.1）的标准形式，但不同能谷电子的有效质量不同。由于晶体具有立方对称性，所以沿〔1 0 0〕有六个等价方向共有六个等价的第二极小。沿〔1 1 1〕方向也出现能谷但能量比〔1 0 0〕方向的能谷更高，一般很难被电子填充。价带是由三个互相靠近的子带组成，价带顶在 $k=0$处。因为各个子带能量随k的变化率不同，有不同的空穴有效质量，可以分为轻空穴和重空穴。

Si和Ge的能带分别如图7.4和7.5所示。Si的导带能量极小出现在〔1 0 0〕方向，共有六个等价的能量极小。在它们附近等能面为椭球面，其纵向有效质量m_l和横向有效质量m_t之比约为$m_l/m_t\approx5$。Ge的导带能量极小值则出现在〔1 1 1〕方



(a) (b)

图7.4 Si的导带与价带

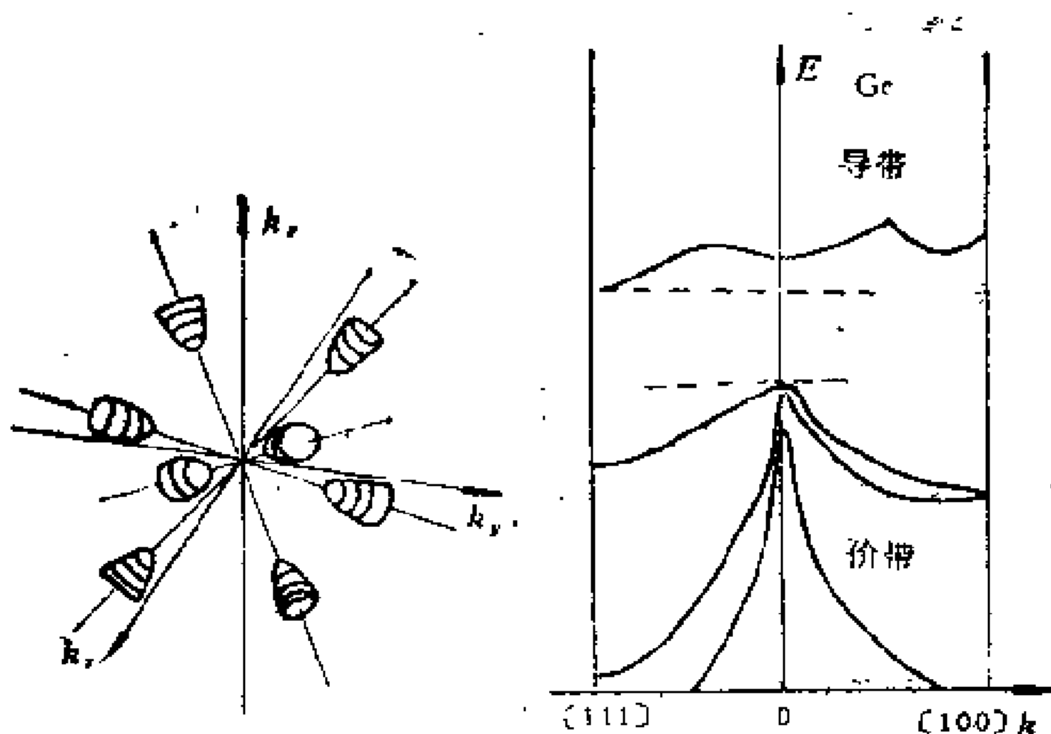


图7.5 Ge的导带与价带

向，共有八个等价方向。每一个能量极小附近等能面的形状亦为椭球，其纵向和横向有效质量之比约为$m_l/m_t \approx 20$。从图中看出，Ge和Si的价带类似，价带底都出现在$k=0$处，都含有一种重空穴和两种轻空穴。

7.3 杂质能级

在纯净的半导体中，价带中的空穴与导带中的电子总是成对出现的，数目相等，这种半导体称为本征半导体。但实际半导体中不可避免地存在杂质和缺陷，实践证明，即使极微量的杂质对半导体的物理性质也能产生极明显的影响。通常有意识地在半导体中加入某些杂质元素并控制其含量及分布，可以得到主要靠电子或主要靠空穴来导电的半导体材

料。前者称为 n 型半导体，后者称为 p 型半导体。

（一）施主能级

杂质之所以对半导体性能产生显著的影响，是由于杂质的存在破坏了晶格的周期性，在杂质周围形成束缚电子的状态。而束缚电子状态的能量又常常落在禁带之中，在禁带中出现由于杂质所引起的某些附加能级。以Si为例，每个Si原子有 4 个价电子，正好填满价带。如果在 Si 晶体中加入五价元素，例如加入 As，则As 将取代 Si 占据其晶格位置。有 5 个价电子，4 个价电子填充价带外还多余一个电子。去掉价电子后剩下的离子为 As^{5+}，比 Si^{4+}多一个正电荷。于是，一个 As 原子替代 Si 原子时，其效果是造成一个正电中心和一个多余的电子（见图7.6(a)）。这个电子可以被正电中心束缚。为估计电子被束缚时的能量，我们采用简单的类氢模型，把现在的情况看成与氢原子类似，只是电子与正电中心的库仑作用由于其他晶格离子与电子的存在而受到屏蔽。如果把半导体晶体看成是介电常数为 ε 的介质，则电子与正电中心的库仑作用能为 $e^2/4\pi\varepsilon_0\varepsilon r$。电子的能量应由方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r}\right)\Psi=E\Psi \qquad (7.3)$$

决定，式中m_e为电子的有效质量。

$$E=\frac{-m_e e^4}{2(4\pi\varepsilon_0\hbar)^2\varepsilon^2 n^2}$$

$$=-13.6\frac{1}{n^2}\left(\frac{m_e}{m\varepsilon^2}\right)\mathrm{eV} \qquad (7.4)$$

n 为主量子数。要使电子脱离杂质原子的束缚所需要的能量

为

$$E_I = 13.6\left(\frac{m_e}{m\varepsilon^2}\right)\text{eV} \tag{7.5}$$

E_I称为杂质的电离能。所谓电离是指电子从杂质原子的束

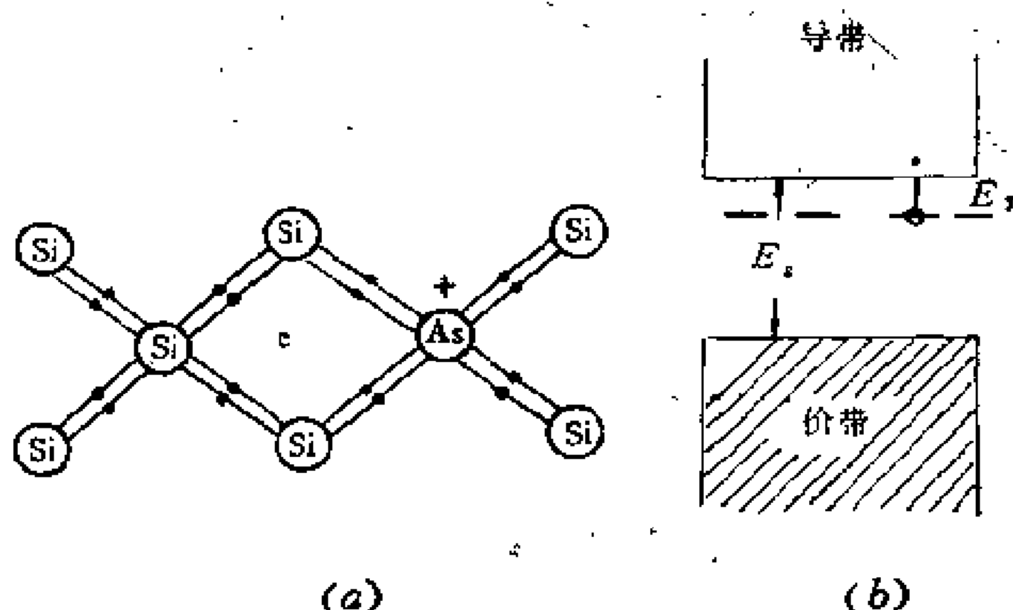


图7.6 施主杂质和施主能级

缚态激发至导带。半导体的介电常数的典型值为 $\varepsilon=10$，而 $m_e/m\approx0.2$，所以$E_I\approx0.01$eV。可见 $E_g\gg E_I$，电离能远小于电子从价带激发至导带所需要的能量。在温度不太高时，导带中的电子主要来自于杂质。这类杂质能提供电子，称为施主。被束缚在施主上的电子能级称为施主能级，它处在禁带中，比较靠近导带底（见图7.6b）。

（二）受主能级

若用三价元素例如 B 取代 Si，则因B比 Si 少一个价电子，晶体的价带不能完全填满，存在空穴。同时B^{3+}比 Si^{4+}少一个正电荷，在晶格中就如同有了一个负电中心（见图

7.7(*a*))，采用类氢模型，空穴被负电中心束缚的能量亦可

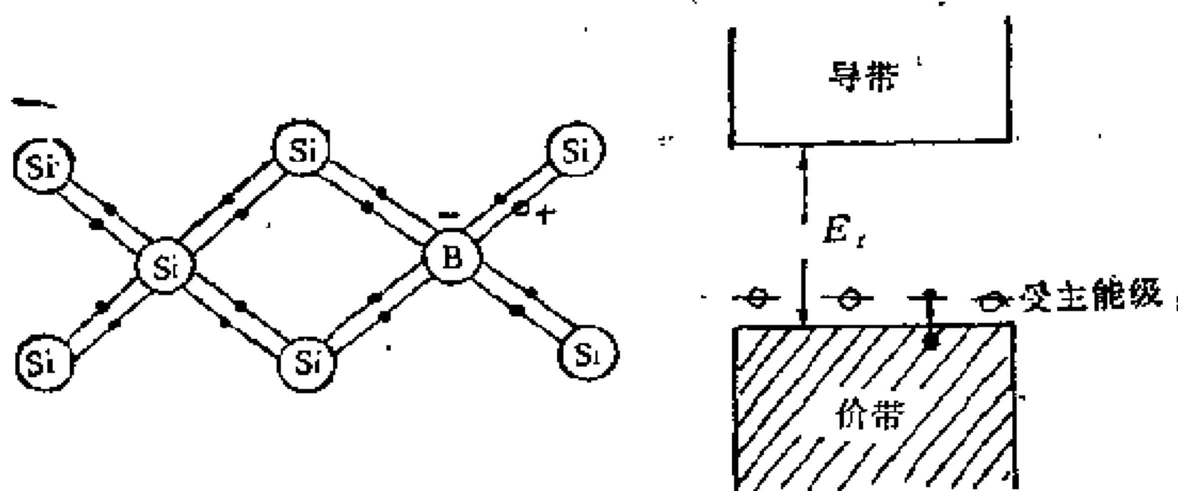


图7.7　受主杂质和受主能级

近似为

$$E = -13.6\frac{1}{n^2}\left(\frac{m_h}{m\varepsilon^2}\right)\text{eV} \tag{7.6}$$

m_h为空穴的有效质量。空穴的电离能为

$$E_I = 13.6\left(\frac{m_h}{m\varepsilon^2}\right)\text{eV} \tag{7.7}$$

和施主的情形一样，$E_I \ll E_g$，电子从价带激发至这个空的状态所需要的能量远比激发至导带所需要的能量小。所以在不很高的温度下满带的空穴主要来自杂质原子。这类杂质具有接受电子的特点，称为受主。其能级称为受主能级，位于禁带中，很接近于价带顶（图7.7(*b*)），它实际上是禁带中的空能级。

只含施主杂质时，载流子主要是电子，半导体是*n*型的；只含受主杂质时，载流子主要是空穴，半导体是*p*型的。一般情况下，同时存在施主和受主，受主能级低于施主能级，施主能级上的电子将首先填充受主能级上的空状态，两种杂

质同时电离，这种过程称为补偿，这时半导体是 n 型或 p型取决于施主和受主浓度的相对大小。

（三）等电子陷井

如果杂质原子和晶体基质原子的价数相同，则基质原子被杂质原子替代后，只出现电中性的中心。由于杂质原子的负电性与基质原子不同，可以形成吸引电子或空穴的束缚态。这类杂质称为等电子杂质，所形成的束缚能级称为等电子陷井。一般来说，在周期表中的同一族元素中从上到下负电性减弱。若用负电性强的原子替代负电性弱的原子，例如在GaP中加入N，N的负电性比P强，则在N杂质周围可以形成电子的束缚态，称为等电子施主。反之，用 Bi 代替 GaP 中的P，负电性减弱，可以出现空穴的束缚态，称为等电子受主。

7.4 电子与空穴的统计分布

在半导体中，载流子数目与温度有关，了解它们的温度关系对于研究半导体的物理性质是极为重要的。

（一）载流子浓度与温度的关系

根据费密分布，电子占据能量为E的状态的几率为

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_BT}+1} \tag{7.8}$$

E_F为费密能，k_B为玻尔兹曼常数，温度为 T 时，激发至导带的电子数为

$$N=\int_{E_c}^{\infty} g_c(E)f(E)dE$$

$$=\int_{E_c}^{\infty} \frac{g_c(E)dE}{e^{(E-E_F)/k_BT}+1} \tag{7.9}$$

其中$g_C(E)$为导带的状态密度，E_c为导带底的能量。同样，价带中的空穴数为

$$P=\int_{-\infty}^{E_v} g_v(E)f_h(E)dE \tag{7.10}$$

其中$g_v(E)$为价带的状态密度，E_v为价带顶的能量，$f_h(E)$为价带能级被空穴占据的几率，

$$f_h(E)=1-f(E)=\frac{1}{e^{(E_F-E)/k_BT}+1} \tag{7.11}$$

代入式（7.10）得

$$P=\int_{-\infty}^{E_v} \frac{g_v(E)dE}{e^{(E_F-E)/k_BT}+1} \tag{7.12}$$

半导体中载流子数目由N和P决定，杂质对N和P的影响只是通过E_F起作用。在一般情况下，电子和空穴的数目比较少，费密能级E_F处在禁带中而且

$$E_C-E_F\gg k_BT$$
$$E_F-E_v\gg k_BT \tag{7.13}$$

这时$f(E)$和$f_h(E)$分母中的指数项远大于1，近似地写为

$$f(E)\approx e^{-(E-E_F)/k_BT} \tag{7.14}$$

$$f_h(E)\approx e^{-(E_F-E)/k_BT} \tag{7.15}$$

在这种情况下电子与空穴近似满足经典的玻尔兹曼分布，N 和 P 为

$$N=\int_{E_c}^{\infty} e^{-(E-E_F)/k_BT} g_c(E)dE \quad (7.16)$$

$$P=\int_{-\infty}^{E_v} e^{-(E_F-E)/k_BT} g_v(E)dE \quad (7.17)$$

如果导带底和价带顶附近能量与波矢的关系可以写为式（7.1）和（7.2）那样的标准形式，那么

$$g_c(E)=\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2}(E-E_C)^{1/2} \quad (7.18)$$

$$g_v(E)=\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m_h}{\hbar^2}\right)^{3/2}(E_v-E)^{1/2} \quad (7.19)$$

分别代入式（7.16）和（7.17）两式，并利用积分公式

$$\int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-\beta x}dx=\frac{1}{2\beta}\sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \quad (7.20)$$

就得出电子与空穴的浓度分别为

$$n=\frac{N}{V}=N_C e^{-(E_C-E_F)/k_BT} \quad (7.21)$$

$$p=\frac{P}{V}=N_v e^{-(E_F-E_v)/k_BT} \quad (7.22)$$

其中

$$N_C=2\left(\frac{m_e k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \quad (7.23)$$

$$N_v=2\left(\frac{m_h k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \quad (7.24)$$

分别称为电子和空穴的有效状态密度。如果将 n 和 p 相乘，则得

$$np = N_c N_v \; e^{-E_g/k_B T} \tag{7.25}$$

$E_g = E_c - E_v$ 为禁带宽度。这一结果表明，电子和空穴浓度的乘积在一定温度下是一个与 E_F 无关的定值，有时称之为质量作用定律。在上面的推导过程中，并没有规定半导体是否是本征的，只是假定E_F与E_c和E_v的距离很大于$k_B T$，因此所得到的结果完全适用于有杂质的情形。

（二）本征半导体的情形

对于本征半导体，导带中的电子与价带中的空穴数目相等，

$$n = p = n_i \tag{7.26}$$

将式（7.22）和（7.21）代入上式，即得

$$E_F = E_c - \frac{1}{2} E_g + \frac{4}{3} k_B T \ln\left(\frac{m_h}{m_e}\right) \tag{7.27}$$

当$T = 0$ K或$m_e = m_h$时，

$$E_F = E_c - \frac{1}{2} E_g \tag{7.28}$$

费密能级落在禁带的中央。这时载流子的浓度与温度的关系为

$$n_i = (N_c N_v)^{1/2} \; e^{-E_g/2k_B T} \tag{7.29}$$

（三）杂质半导体的情形

考虑 n 型半导体（至于 P型半导体可以作完全平行的讨论），假定只有施主杂质，其浓度为 N_d。在杂质中心对电子的束缚比较弱的情况下只需考虑基态能级，它只束缚一个

电子，允许有两种自旋状态，但不能同时束缚两个电子，否则由于电子间很强的库仑作用使体系的能量增加而变为不稳定。体系在热平衡时平均电子数目为

$$\langle n\rangle=\frac{\sum_{j} n_j\, e^{-(E_j-n_jE_F)/k_BT}}{\sum_{j} e^{-(E_j-n_jE_F)/k_BT}} \tag{7.30}$$

其中n_j，E_j为j状态的电子数和能量。在单个杂质中只有三种状态：没有电子以及只有一个正自旋或负自旋的电子。这样，由上式可以得出

$$\begin{aligned}\langle n\rangle &=\frac{2e^{-(E_d-E_F)/k_BT}}{1+2e^{-(E_d-E_F)/k_BT}}\\ &=\frac{1}{\frac{1}{2}e^{(E_d-E_F)/k_BT}+1}\end{aligned} \tag{7.31}$$

E_d为施主能级。由施主激发至导带的电子数为

$$N_d^+=N_d\left[1-\frac{1}{\frac{1}{2}e^{(E_d-E_F)/k_BT}+1}\right] \tag{7.32}$$

当温度不太高时，本征激发不是主要的，导带中的电子主要来自施主，所以

$$n\approx N_d^+ \tag{7.33}$$

由此得出

$$\begin{aligned}&1+2\,e^{(E_F-E_d)/k_BT}\\ &=\frac{N_d}{N_C}\;e^{(E_C-E_F)/k_BT}\end{aligned} \tag{7.34}$$

如果$E_F - E_d \gg k_BT$，则上式左边第二项很大于 1，近似有

$$2e^{(E_F - E_d)/k_BT}$$

$$\approx \frac{N_d}{N_c} e^{(E_C - E_F)/k_BT} \quad (7.35)$$

于是

$$E_F = \frac{1}{2}(E_c + E_d) + \frac{1}{2}k_B \ln \frac{N_d}{2N_c} \quad (7.36)$$

E_F落在E_d与E_C之间。将上式代入式（7.21）就得到导带中的电子浓度

$$n = \left(\frac{N_C N_d}{2}\right)^{1/2} e^{-E_i/2k_BT} \quad (7.37)$$

其中$E_i = E_C - E_d$是施主的电离能。上面的计算只限于弱电离的情形，导带中的电子主要来自施主的电离，随着温度升高，施主全部被电离后本征激发就变为主要的了。n 随温度的变化大致如图7.8所示。

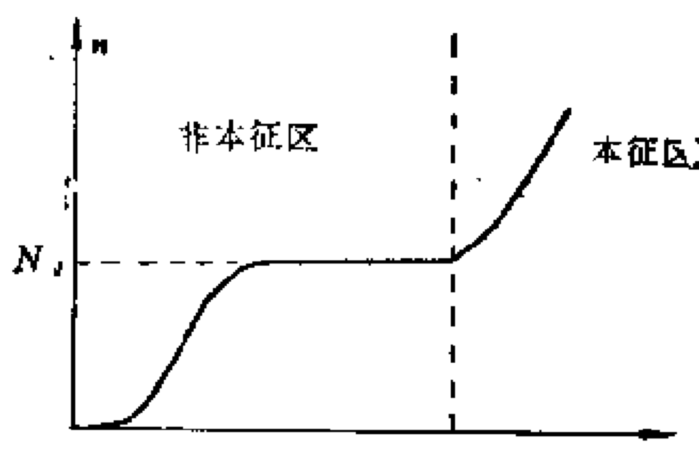


图7.8 n型半导体电子浓度随温度的变化

7.5 半导体的电导率

若电子和空穴具有各向同性的有效质量，则电导率为

$$\sigma_e = \frac{ne^2\tau_e}{m_e} \qquad (电子) \qquad (7.38)$$

$$\sigma_h = \frac{pe^2\tau_h}{m_h} \qquad (空穴) \qquad (7.39)$$

n，p为电子与空穴的浓度，τ_e，τ_h 为电子与空穴的弛豫时间。在半导体物理中电导率通常用载流子的迁移率 μ 来表示。在电场 ε 作用下，电子与空穴的平均漂移速度为

$$v_e = -\frac{e\tau_e}{m_e}\varepsilon \qquad (电子) \qquad (7.40)$$

$$v_h = \frac{e\tau_h}{m_h}\varepsilon \qquad (空穴) \qquad (7.41)$$

系数

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e} \qquad (7.42)$$

$$\mu_h = \frac{e\tau_h}{m_h} \qquad (7.43)$$

称为电子和空穴的迁移率。它表示单位电场作用下电子或空穴的漂移速度的绝对值，是描述载流子在电场中漂移运动的难易程度的物理量。于是电导率就可以表示为

$$\sigma_e = ne\mu_e \qquad (电子) \qquad (7.44)$$

$$\sigma_h = pe\mu_h \qquad (空穴) \qquad (7.45)$$

如果半导体中同时存在电子和空穴两种载流子，则电导率为

$$\sigma=\sigma_e+\sigma_h=ne\mu_e+pe\mu_h \tag{7.46}$$

对于本征半导体，$n=p=n_i$，利用式（7.29）得到σ与温度的关系为

$$\sigma=(N_C N_v)^{1/2}e(\mu_e+\mu_h)e^{-E_g/k_BT} \tag{7.47}$$

对于只含施主杂质的n型半导体，σ就可写为

$$\sigma=(N_C N_v)^{1/2}e(\mu_e+\mu_h)e^{-E_g/k_BT}+\left(\frac{N_C N_d}{2}\right)^{1/2}e\mu_e\, e^{-E_I/k_BT} \tag{7.48}$$

第一项与杂质无关，第二项与杂质浓度N_d有关。因为$E_g\gg E_I$，故在低温下，上式第二项是主要的，此时施主上的电子激发至导带对电导的贡献是主要的；高温下施主全部被电离，继续提高温度电导率的增加主要靠本征激发，这时第一项起主要作用。所以，无论本征半导体或杂质半导体，高温时电导率与温度的关系都具有简单的形式

$$\sigma=Ae^{-E_g/k_BT} \tag{7.49}$$

系数A也与温度有关，但随温度的变化不如指数项快，可近似视为常数。由此，通过测量σ与T的关系可以确定禁带宽度E_g，在半导体物理发展的早期阶段这是确定E_g的标准方法，但现在已有更加精确的方法了。

7.6 回旋共振与霍尔系数

(一) 回旋共振

如果导带底和价带顶附近等能面为球面，则电子和空穴在磁场中的回旋频率为

$$\omega_e = \frac{eB}{m_e} \qquad \text{(电子)} \tag{7.50}$$

$$\omega_h = \frac{eB}{m_h} \qquad \text{(空穴)} \tag{7.51}$$

测量ω_e和ω_h可以得到电子和空穴的有效质量m_e和m_h。

但在实际半导体中很少遇到等能面是球面的情形。一般在导带极小值E_0附近，$E(\boldsymbol{k})$可以近似写为

$$E(\boldsymbol{k}) = E_0 + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_{ex}} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_{ey}} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_{ez}} \tag{7.52}$$

等能面为椭球面。设外磁场相对于椭球主轴的方向余弦分别为α，β，γ，即

$$\boldsymbol{B} = B(\alpha\hat{x} + \beta\hat{y} + \gamma\hat{z}) \tag{7.53}$$

$\hat{x}$，$\hat{y}$，$\hat{z}$分别为椭球主轴的单位矢量。可以证明，回旋频率为

$$\omega_e = eB\left(\frac{m_{ex}m_{ey}m_{ez}}{m_{ex}\alpha^2 + m_{ey}\beta^2 + m_{ez}\gamma^2}\right)^{-1/2}$$

$$= \frac{eB}{m_C} \tag{7.54}$$

其中

$$m_C = \left(\frac{m_{cx} m_{cy} m_{cz}}{m_{cx}\alpha^2 + m_{cy}\beta^2 + m_{cz}\gamma^2} \right)^{1/2} \qquad (7.55)$$

从回旋共振吸收峰的位置所确定的有效质量实际上是 m_c，吸收峰的位置与磁场的取向有关。前面已指出，能带极值不在 k 空间原点时，能量极值将不只一个，随着 B 的不同取向，会得到不同的吸收峰。通过测定回旋共振吸收峰的位置与出现的数目随 B 的变化，可以了解半导体能带结构。

（二）霍尔系数

当载流子只是电子或空穴时，霍尔系数为

$$R_e = -\frac{1}{ne} \qquad \text{(电子)} \qquad (7.56)$$

$$R_h = \frac{1}{pe} \qquad \text{(空穴)} \qquad (7.77)$$

两者符号相反。一般情况下，电子与空穴同时存在，可以证明其霍尔系数为

$$R = \frac{p\mu_h^2 - n\mu_e^2}{e(n\mu_e + p\mu_h)^2} \qquad (7.58)$$

R 可正、可负或等于零，决定于载流子的浓度和迁移率。通过霍尔系数的测量，可以决定半导体的导电类型及载流子的浓度，是研究半导体的重要手段之一。

7.7 半导体的光吸收

半导体吸收光后，由于光子与电子光子与声子的相互耦合，将产生不同的吸收过程。

（一）基本吸收

价带中的电子吸收光子被激发至导带，这种吸收称为基本吸收。显然，光子的能量$\hbar\omega$需满足条件

$$\hbar\omega \geqslant E_g \tag{7.59}$$

才有可能引起基本吸收。因此，在基本吸收光谱的低频方面必然存在一个界限ω_0（相应的波长为λ_0），频率比ω_0低或波长比λ_0长的光便不能引起基本吸收。

在电子的跃迁过程中，电子、光子体系的能量与动量应当守恒，

$$E_f = E_i + \hbar\omega \tag{7.60}$$

$$\boldsymbol{k}_f = \boldsymbol{k}_i + \boldsymbol{q} \tag{7.61}$$

E_i，$\boldsymbol{k}_i$和E_f，$\boldsymbol{k}_f$分别是电子初态与末态的能量与波矢，$\boldsymbol{q}$为被吸收的光子的波矢。在可见光范围内，光子的波矢要比电子小得多，故近似有

$$\boldsymbol{k}_f \approx \boldsymbol{k}_i \tag{7.62}$$

电子吸收光子时其波矢基本上保持不变，如图7.9(a)中的A至B的跃迁。A，B两状态几乎在一条垂直线上，这种跃迁称为竖直跃迁（或直接跃迁）。跃迁过程所吸收的光子的能量等于两个能量曲线之间的垂直距离，这个距离在各处不同，故基本吸收将形成一个连续的光谱。最短的垂直距离为E_g，它和吸收的长波限相联系，因此从基本吸收谱可以定出禁带宽度E_g。

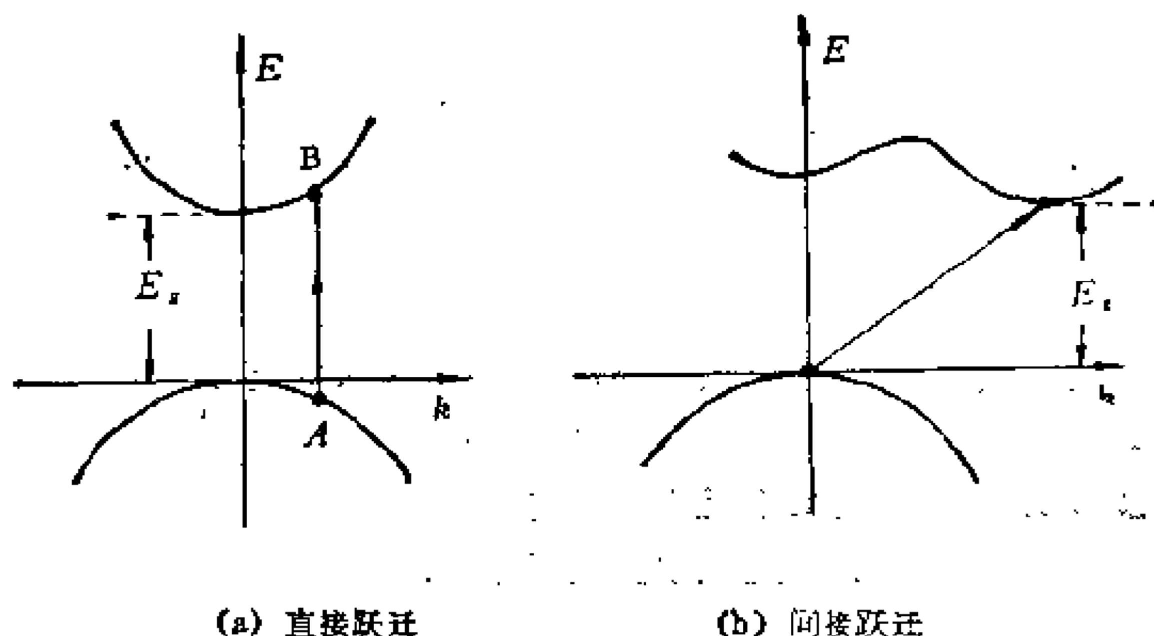


图7.9 基本吸收

但是实际半导体的能带比较复杂，导带的极小值往往不在 $k=0$ 处，这时电子从价带顶至导带底的跃迁，波矢要发生变化（图7.9(*b*)），这种跃迁称为间接跃迁。为了满足能量和动量守恒，需要考虑电子与晶格的相互作用。电子在跃迁过程中，可以吸收或发射一个声子。设声子的频率为 Ω，波矢为 Q，按照能量守恒应有

$$E_f + E_i = \hbar\omega \pm \hbar\Omega \tag{7.63}$$

因为声子能量比光子小得多，所以近似有

$$E_f + E_i \approx \hbar\omega \tag{7.64}$$

重要的是声子的波矢与电子波矢数量级相同，但比光子的波矢大得多，所以动量守恒近似为

$$k_f - k_i = \pm Q \tag{7.65}$$

这说明，在间接跃迁过程中，光子提供跃迁所必需的能量，

声子提供必需的动量。由于同时涉及电子与光子以及电子与声子两方面的作用，所以间接跃迁是一种二级过程。

（二）激子吸收

在基本吸收中，分别在导带和价带产生电子和空穴，它们可以独立地在晶体中运动，在电场作用下产生电流，这种现象称为光电导。但空穴可以看成是带正电荷的粒子，电子和空穴之间有吸收作用，可以相结合形成稳定的束缚态，这种束缚的电子—空穴对叫做激子。

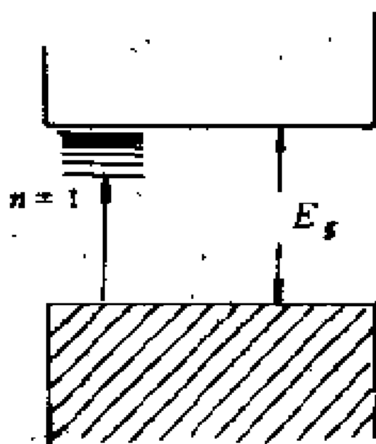


图7.10　激子能级

设电子和空穴的有效质量为 m_e 和 m_h，它们互相束缚形成一系列空穴的状态，其能量为

$$E_n = \frac{\mu e^4}{2(4\pi\varepsilon_0\hbar)^2\varepsilon^2 n^2},\quad n=1,\ 2,\ \cdots \qquad (7.66)$$

其中

$$\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h} \qquad (7.67)$$

为电子-空穴对的折合质量，ε为晶体的介电常数。图7.10表示n取不同值时的各个激子能级。形成激子时所吸收的光子的能量为

$$\hbar\omega = E_g - E_n \qquad (7.68)$$

激子的基态能量$E_1 \ll E_g$，所以在吸收谱中基本吸收限附近将出现激子吸收峰。激子的形成涉及一个电子-空穴对，整体是电中性的，不引起光电导。

（三）自由载流子吸收

所谓自由载流子吸收是指导带中的电子和价带中的空穴吸收光子后可以在各自所在的能带内跃迁。这种吸收在光子的能量小于禁带宽度的情况下也可以发生，故在基本吸收限之外（长波方面）也存在吸收。但光子的动量很小可以忽略，吸收光子后电子的波矢几乎不变。于是在电子跃迁的同时也必定吸收或发射一个声子才能满足能量和动量守恒，实际上这也是一个涉及电子与光子以及电子与声子相互作用的二级过程。

（四）杂质吸收

束缚在杂质能级中的电子或空穴也可以引起光的吸收，称为杂质吸收。被吸收的最低的光子能量等于杂质上的电子或空穴的电离能，图7.11表示各种可能的杂质吸收过程。

深入研究半导体的光吸收过程自然是一个比较复杂的问题，上面简要介绍的几种吸收过程不限于半导体，在绝缘体如离子晶体中同样存在。图7.12是一种假想半导体的吸收光谱，可以大致了解每一种吸收过程出现的波长范围。

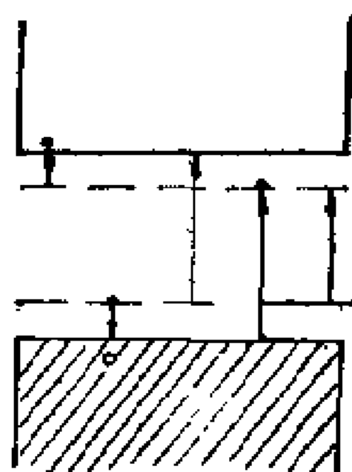


图7.11　各种杂质的吸收过程

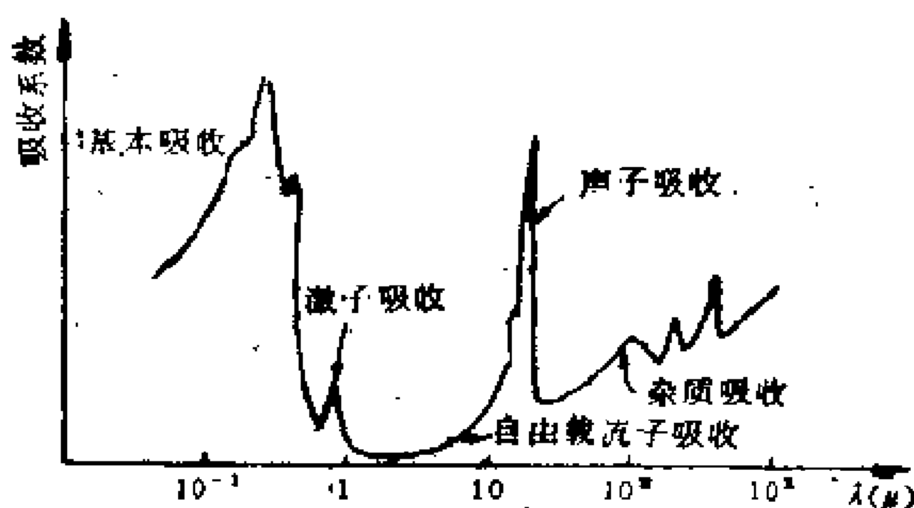


图7.12　半导体的吸收光谱

7.8 p-n结

在一块半导体单晶上通过控制不同部分的杂质浓度的办法，可使一边成为n型半导体另一边为p型半导体。这两个区域的交界面附近的区域形成所谓 p-n 结。p-n 结是许多半导体器件的核心，以它为基础可以作成整流、检波、开关、放大等许多半导体器件。

（一）接触电势差

p-n 结的两边分别是 n 型和 p 型半导体，室温下杂质基本上被电离，在 n 区内导带电子是多数载流子，而在 p 区内价带的空穴是多数载流子。由于 n 区的电子和 p 区的空穴互相向对方区域扩散。结果，在 n 区留下带正电的电离施主，在 p 区则留下带负电的电离受主。这些电离施主和受主在 p-n 结两侧形成正的和负的空间电荷区。在空间电荷区内有电场存在，由 n 区指向 p 区，这个电场通常称为"自建电场"以区别于外加电场。这个电场的作用是阻止 n 区的电子和 p 区的空穴分别向对方扩散，达到平衡时在 p-n 结区形成接触电势差。

接触电势差的形成可以在能带图中反映出来，如图7.13所示。图中⊖，⊕分别代表电离施主和受主，$(E_F)_n$ 和 $(E_F)_p$ 分别是接触前的 n 区和 p 区的费密能级。接触后由于费密能级不同，电子从费密能级高的 n 区向 p 区移动，平衡时达到统一的费密能级 E_F。接触电势差使 p 区的电子能级向上移动 eV_D，它恰好等于原来的费密能级之差

$$eV_D=(E_F)_n-(E_F)_p \tag{7.69}$$

设 n_n^0 和 p_p^0 分别为 n 区和 p 区的电子浓度和空穴浓度，按照式(7.21)和(7.22)，它们是

$$n_n^0=N_c e^{-(E_C-(E_F)_n)/k_BT} \tag{7.70}$$

$$p_p^0=N_v e^{-((E_F)_p-E_v)/k_BT} \tag{7.71}$$

两式相乘，得到

$$n_n^0 p_p^0=n_i^2\, e^{eV_D/k\,T} \tag{7.72}$$

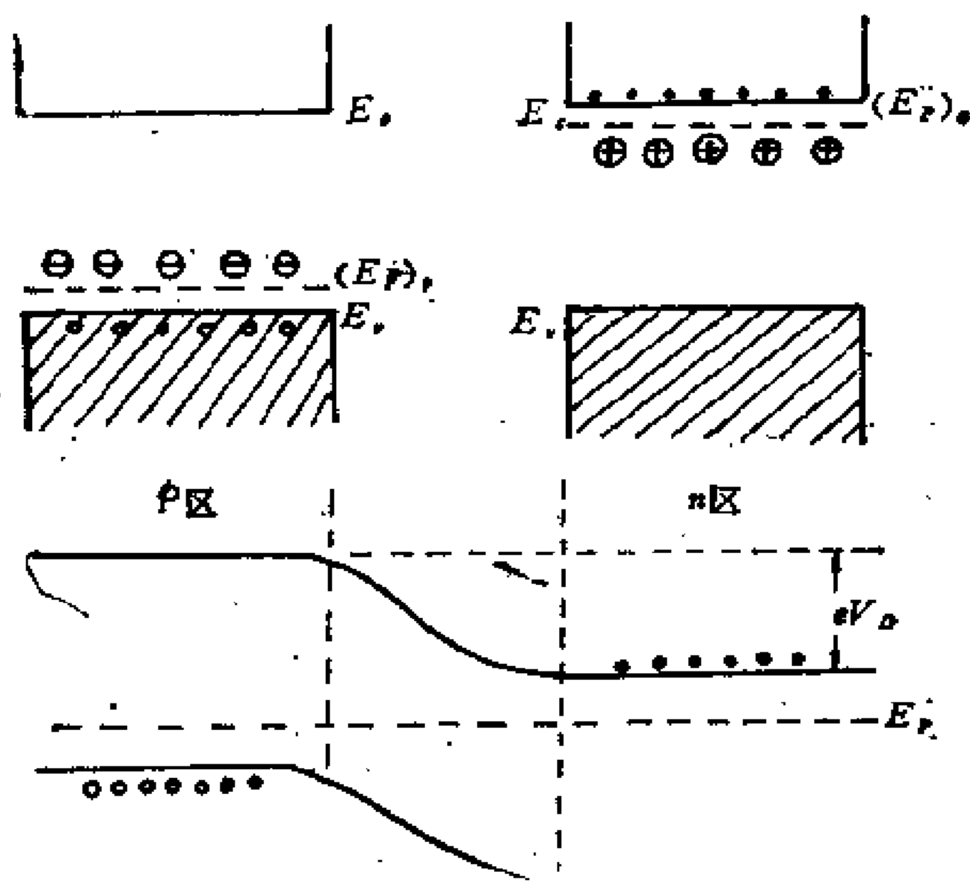


图7.13 p-n结势垒

其中

$$n_i^2 = N_c N_v \ e^{-E_g/k_BT} \tag{7.73}$$

在杂质饱和电离的情况下，$n_n^0 = N_d$，$p_p^0 = N_a$，N_d，N_a 分别是施主和受主的浓度。于是，由式（7.72）得出

$$eV_D = k_BT \ \ln \frac{N_d N_a}{n_i^2} \tag{7.74}$$

可见，掺杂浓度越高，禁带宽度越大，p-n 结的接触电势差就越大。

（二）p-n结的整流效应

当有外加电压V作用在 p-n 结上时，若电压的方向是 p

区为正 n 区为负（图7.14a），那么接触电势差减少，流过

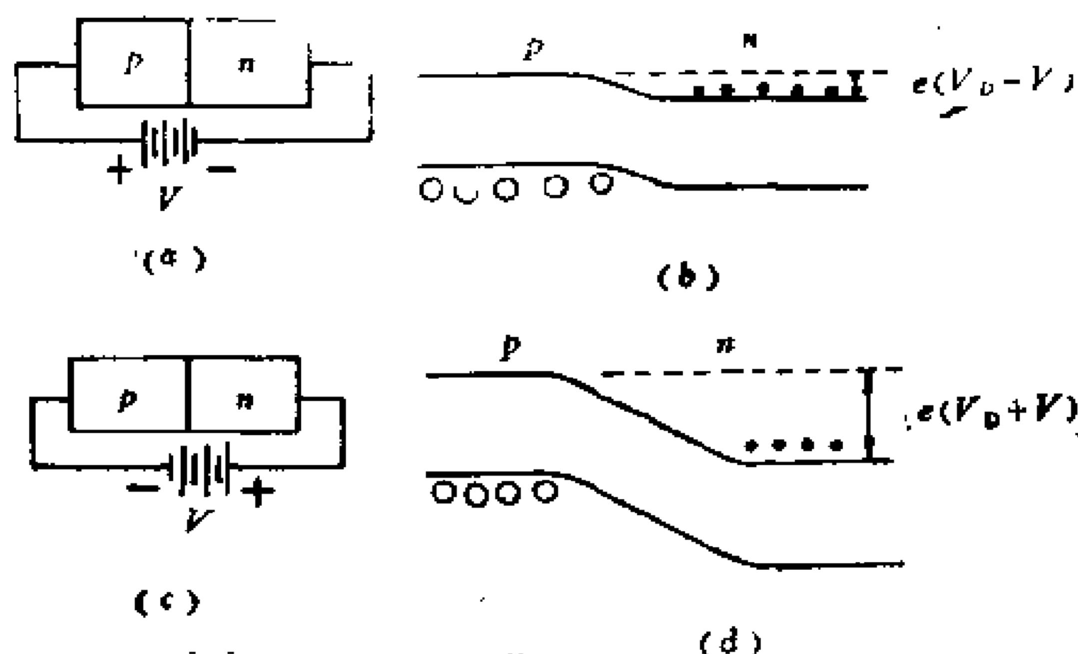


图7.14　外加电压对 p-n 结的影响

p-n 结的电流将随电压的增加而迅速增大，这个方向称为通流方向。若电压方向与上述相反，p区为负 n区为正（图7.14(c)），则流过 p-n 结的电流很小，这个方向称为阻流方向。因而 p-n 结具有整流作用。

（三）p-n 结受激发射

利用 p-n 结还可以得到光的受激发射，即产生激光。关键是要造成所谓粒子数反转的状态。通常在半导体中处于低能级的电子数大于高能级的电子数，吸收光子后电子从低能级跃迁至高能级，与吸收的同时还存在光的自发发射和受激发射。但受激发射的几率与光的吸收几率相同，所以在光的作用下由低能级跃迁至高能级的电子数要大于从高能级跃迁至低能级的电子数，吸收胜过发射，总的表现为吸收。当处于高能级的电子数超过低能级实现粒子数反转时，情况恰

好相反，在光的作用下不是以吸收为主而是以发射为主，产生光的放大，再经过共振腔的作用使受激发射越来越强，形成激光。

如果杂质浓度很高，p n 结的接触电势差很大以致 n 区的导带底比 p 区的价带顶还要低（图7.15(a)），则这时在 p-n 结两端加上 $eV \approx E_g$ 的正向电压，使电流足够大，载流子大量注入结区，将在结区附近产生一个粒子数反转的分布

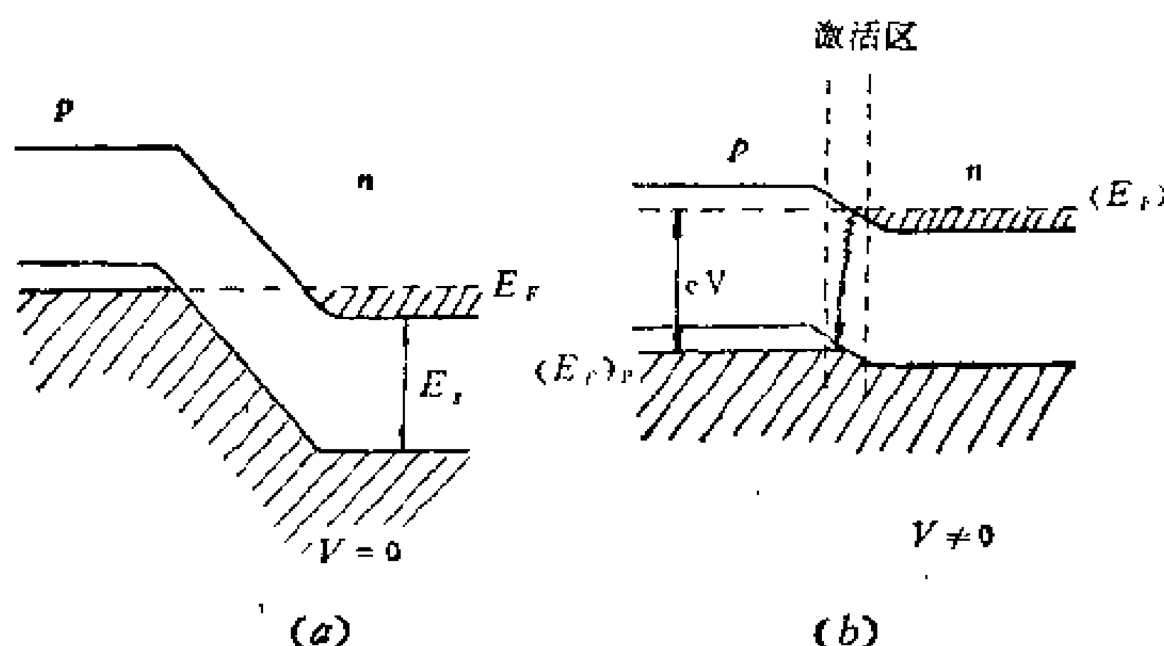


图7.15　p-n结的受激发射

区域，称为激活区。电子不断地从 n 区注入与从 p区注入的空穴复合，这时受激发射将大于受激吸收，产生激光。

习　　题

7.1 有一半金属其交叠的能带为

$$E_1(k)=E_1(0)-\frac{\hbar^2k^2}{2m_1}$$

$$E_2(k)=E_2(k_0)+\frac{\hbar^2}{2m_2}(k-k_0)^2$$

$m_1=0.18m$，$m_2=0.06m$，$E_1(0)-E_2(k_0)=0.1\text{eV}$，试计算$T=0\text{K}$时的费密能$E_F$。

7.2 锑化铟的 $E_g=0.18\text{eV}$，$\varepsilon=17$，$m_e=0.01m$，试求：(1) 施主的电离能，(2) 基态轨道半径，(3) 施主浓度达到何极小值时，相邻杂质原子的轨道将产生重叠？

7.3 设磁场相对于椭球等能面的主轴的方向余弦分别为α，β，γ 试证明回旋共振频率为

$$\omega_C=eB\left[\frac{m_{ex}\alpha^2+m_{ey}\beta^2+m_{ez}\gamma^2}{m_{ex}m_{ey}m_{ez}}\right]^{1/2}$$

7.4 证明半导体的霍尔系数为

$$R=\frac{p\mu_h^2-n\mu_e^2}{e(n\mu_e+p\mu_h)^2}$$

n，p分别为电子与空穴的浓度，μ_e，μ_h 为电子与空穴的迁移率。

第八章　晶体缺陷

实际晶体中总有缺陷存在，它使晶格的平移对称性遭到破坏。缺陷可以分为点缺陷、线缺陷和面缺陷，它们对晶体的物理、化学性质产生明显的影响。本章只介绍缺陷的类型及其基本特点。

8.1 点　缺　陷

点缺陷是指在一个或几个原子的微观区域内偏离理想晶体的结构。若晶体含有杂质，则杂质原子或者替代晶体的原子占据正常格点位置或者挤在晶格的间隙位置上。由于杂质原子与基质原子不同，杂质所在处均使原来严格的晶格周期性遭到破坏，形成缺陷。此外，由于热振动，某一原子可以借助于能量涨落获得足够大的能量脱离平衡位置进入晶格中的间隙位置，形成间隙原子，原来的位置空了出来形成空位。这类缺陷是由于晶体中原子的热振动产生的，称为热缺陷。

（一）热缺陷的类型

常见的热缺陷有两类：（1）原子脱离正常格点形成间隙原子和空位，如图 8.1(a) 所示。这样形成的缺陷，空位和间隙原子成对出现，称为夫伦克尔缺陷。（2）原子脱离格点位置可以不在晶体内形成间隙原子而是占据晶体表面的

一个格点位置，在晶体内只产生空位，这种缺陷称为肖脱基缺陷，如图8.1(*b*)所示。

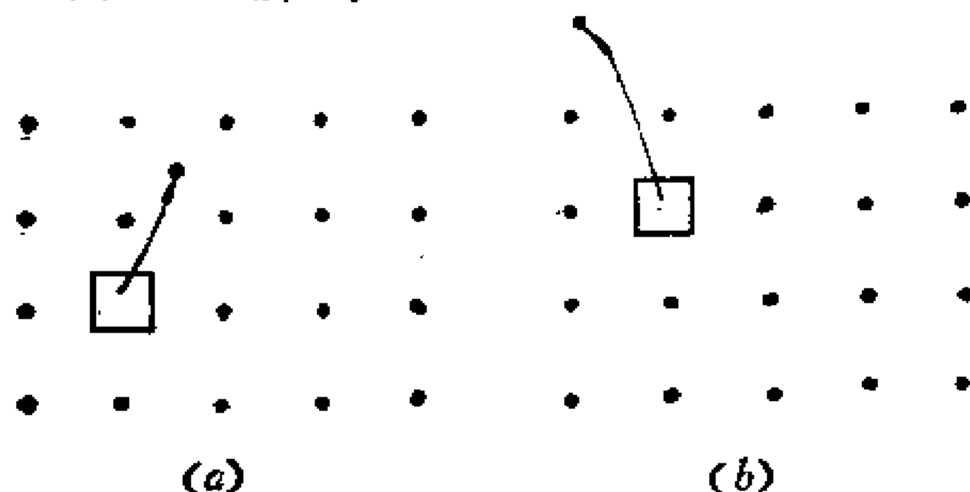


图8.1　晶体的热缺陷

(a)夫伦克尔缺陷，(b)肖脱基缺陷

一般来说，肖脱基缺陷和夫伦克尔缺陷可以同时存在，晶体中空位和间隙原子的数目不相等。对于结构比较紧密的晶体，间隙原子不易形成，这时形成肖脱基缺陷的可能性较大，但形成肖脱基缺陷会使晶体的体积略有增加。

（二）热缺陷的数目

热缺陷一旦形成并不处在固定位置上，可以在晶体中运动。空位周围的原子可以跳到空位上来而在原来的格点上出现空位，这个过程可看成是空位的移动。同样，间隙原子也可以从一个间隙位置移动到另一个间隙位置，如果迁到空位还可以和空位复合，两者同时消失。总之，在一定温度下，热缺陷将不断地产生不断地复合，在热平衡状态下热缺陷的数目趋于一稳定值。

设平衡时夫伦克尔缺陷数目为 n，晶体中原子总数为 N，间隙位置的总数为 N'。从 N 个原子中取出 n 个原子形

成 n 个空位共有 p' 种方式

$$p' = \frac{N!}{(N-n)!n!} \tag{8.1}$$

将这 n 个原子放在 N' 个间隙位置上形成 n 个间隙原子共有 p'' 种方式

$$p'' = \frac{N'!}{(N'-n)!n!} \tag{8.2}$$

因此，形成 n 个夫伦克尔缺陷共有

$$p = p'\,p'' = \frac{N!N'!}{(N-n)!(N'-n)!(n!)^2} \tag{8.3}$$

种方式．如果形成一个夫伦克尔缺陷所需要的能量为 u，则形成 n 个夫伦克尔缺陷引起晶体自由能的改变为

$$\Delta F = nu - k_bT\ln p \tag{8.4}$$

第二项表示缺陷引起熵的增加对自由能的贡献．平衡时应满足极小条件

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial n} = 0 \tag{8.5}$$

将式（8.3）和（8.4）代入上式并利用斯特令公式

$$\ln N! \approx N\ln N - N \tag{8.6}$$

就得到

$$n = (NN')^{1/2}\, e^{-u/2k_BT} \tag{8.7}$$

用同样的方法可以求出肖脱基缺陷的数目为

$$n = Ne^{-u/k_BT} \tag{8.8}$$

式中的 u 现在是一个空位的形成能。

8.2 晶体中的扩散

晶体中的扩散是指原子在晶体中的迁移过程，晶体的许多现象如结晶、相变、固相反应等均与原子的扩散过程有关。

（一）扩散的宏观规律

当晶体中某种原子的浓度 $C(r, t)$ 不均匀时，便从浓度高的区域向浓度低的区域扩散，直至达到均匀浓度为止。单位时间内通过单位面积的扩散原子流量 J 与浓度梯度 ∇C 成正比，

$$J = -D\nabla C \tag{8.9}$$

负号表示原子从浓度高处向低处扩散，系数 D 称为扩散系数。由上式可得出扩散的连续性方程

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla\cdot J = \nabla\cdot(D\nabla C) \tag{8.10}$$

当 D 与浓度无关时，上式变为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C \tag{8.11}$$

在一定的边界条件下可以解出扩散原子的浓度分布 $C(x, y, z, t)$。扩散系数 D 与温度有关，有以下经验规律

$$D = D_0\, e^{-\varepsilon/k_B T} \tag{8.12}$$

其中 D_0 为常数，ε 称为扩散激活能。

（二）扩散的微观机制

从微观的角度看，晶体中的扩散可以通过以下几种方式进行。

（1）易位机制

原子的扩散是通过相邻原子对调位置来实现的，如图8.2(*a*)所示。图8.2(*b*)是更复杂的环式易位过程。显然，相邻两原子必须同时获得足够的能量以克服其他原子的作用才能离开平衡位置实现易位，而且在易位过程中必然要引起晶格的畸变。所以这种机制实现的可能性很小，对晶体中的扩散不会起主要作用。

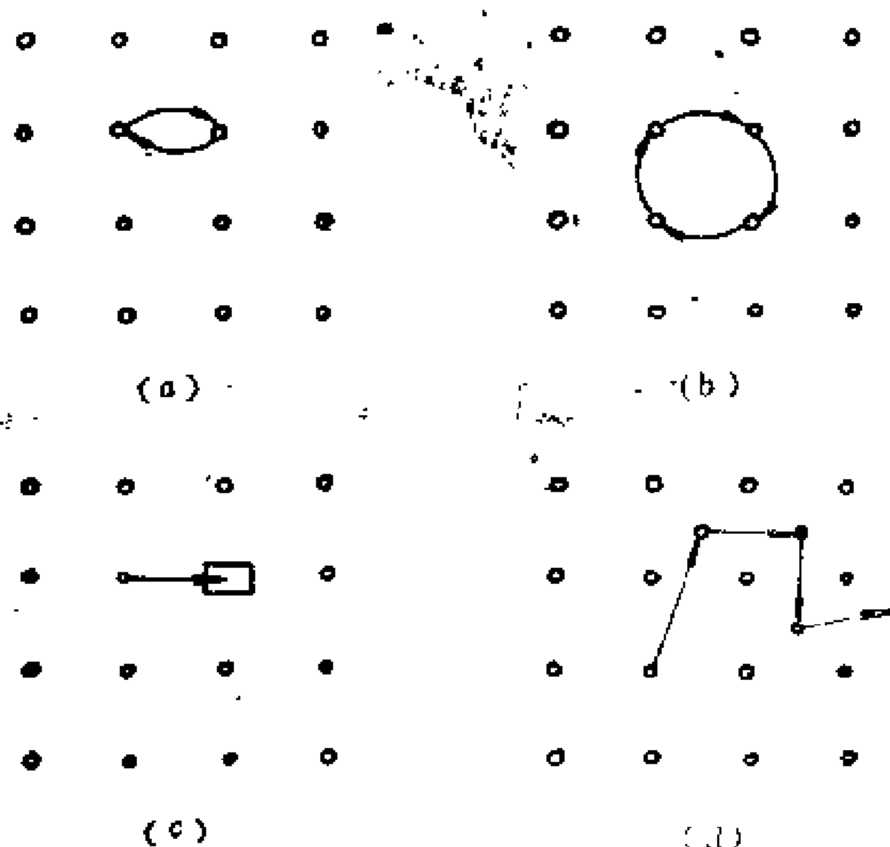


图8.2 扩散的微观机制

(2) 空位机制

在一定温度下晶体中总有空位存在，在空位旁边的原子有可能占据这个空位，原来的位置又变成空位，通过空位的移动可以实现原子的迁移（图8.2(c)）。

(3) 间隙机制

原子可以通过形成间隙原子并在不同间隙位置之间跳跃来实现扩散（图8.2d）。

一般认为，空位机制比较容易实现，在许多情况下可能是主要的扩散机制。如果是杂质原子在晶体中的扩散，则当杂质原子的半径比晶体原子的半径小得多时，它们将以间隙原子的方式存在并通过间隙机制在晶体中扩散。

（三）扩散系数与温度的关系

无论通过哪一种微观机制，晶体中原子的扩散实质上是一种无规则的布朗运动，其扩散系数可以表示为

$$D=\frac{1}{6}\ \frac{\overline{l^2}}{\tau} \qquad (8.13)$$

l 为布朗运动的各个独立行程的长度，以空位机制为例，它就等于格点距离 a。τ 是平均每走一步所需要的时间。平衡时，空位所在的位置应是能量最低的地方，邻近原子跳到空位上必须克服周围原子的作用，亦即要获得足够的能量以便克服势垒 Δu，才能占据空位的位置使空位移动一步。因此空位每移动一步必需等待一定的时间，τ 可以看成是空位的平均停留时间，$1/\tau$ 就是表示空位向其近邻格点移动一步的几率，可以写为

$$\frac{1}{\tau}=\gamma_0\, e^{-\Delta u/k_BT} \qquad (8.14)$$

式中γ_0是一比例系数，相当于$\Delta u \to 0$时的$1/\tau$，可了解为空位近邻原子的振动频率。

现在考虑一个被认定的原子，若它是通过空位机制扩散，那么只有当它的近邻有一个空位时才能移动一步。在它的近邻出现空位的几率为n/N，n是空位数目。N是原子总数。所以这个被认定的原子的迁移几率为

$$q = \frac{n}{N} \frac{1}{\tau} = \gamma_0 e^{-(u+\Delta u)/k_B T} \tag{8.15}$$

由式（8.13）得到空位机制的扩散系数为

$$\begin{aligned} D &= D_0 e^{-(u+\Delta u)/k_B T} \\ &= D_0 e^{-\varepsilon/k_B T} \end{aligned} \tag{8.16}$$

其中$\varepsilon = u + \Delta u$，是扩散激活能。$u$是空位的形成能，反映空位数目的多寡，$\Delta u$则反映空位移动的难易程度。如果$u$和$\Delta u$都比较大，表示空位数目少而且难于移动，那么扩散速度就很慢，D就比较小，反之亦然。至于间隙机制，也可以得到类似的结果，只是扩散激活能的涵义有所不同。

（四）杂质原子的扩散

扩散原子可以是同类原子（自扩散），或者是异类原子（杂质原子），两者的扩散微观机制相同但扩散系数的大小却有差别。这是由于杂质原子的尺寸大小以及与周围原子的相互作用与基质原子不同所致。如果杂质原子以替代方式存在，则其扩散方式与自扩散相似，可以通过空位或其他机制来实现。但是如果杂质原子是以间隙原子的方式存在，那它本身就是间隙原子，通过间隙机制扩散时的扩散系数可表示

为

$$D = D_0 e^{-\varepsilon/k_B T} \tag{8.17}$$

的形式。现在 ε 只是间隙原子移动时所需克服的势垒，它不包括形成间隙原子所需要的能量。所以杂质原子以间隙机制扩散的扩散系数要比自扩散系数大得多。

8.3 离子晶体的点缺陷及导电性

（一）离子晶体的点缺陷

离子晶体点缺陷的特点是带有一定的电荷，无论是形成正、负离子空位或间隙离子，都在缺陷处形成带正电或负电的中心。因为整个晶体保持电中性，对于肖脱基缺陷应包含相同数目的正、负离子空位（图8.3(a)），而对于夫伦克尔缺陷则含有相同数目的正离子空位和正间隙离子（图8.3(b)）。

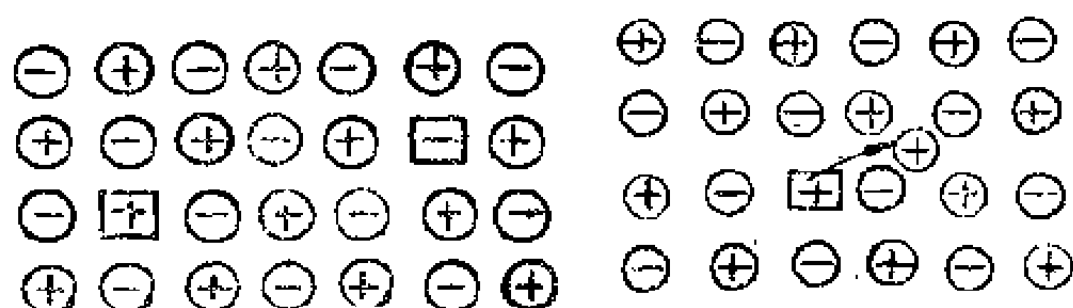


图8.3　离子晶体中的点缺陷

一般来说，离子晶体中负离子的半径比正离子大，所以负间隙离子比正的间隙离子更难形成。如果引入杂质，例如将Ca引入到NaCl中，Ca^{++}将占据 Na^+的晶格位置，但两者所带的电荷不同，为了保持电中性，每一个 Na^+ 被 Ca^{++} 替代

后，必定同时出现一个空位。这可以通过测量掺入 Ca 后晶体密度要比纯的NaCl 低而得到证实，因为 Ca 的质量比Na 大，替代后密度反而降低说明有空位存在。

（二）离子晶体的导电性

理想的离子晶体是典型的绝缘体，其能带结构与半导体类似，满带上面的导带是空的，禁带宽度比半导体大得多，温度不太高时满带的电子很难热激发至导带，电导率几乎为零。但实际离子晶体却具有一定的导电性，其电阻率明显地依赖于温度和晶体的纯度。实验发现，当有电流通过离子晶体时，在电极上会沉积上相应于该离子的原子。在理想的离子晶体中离子是难以在晶体内移动的，但有缺陷存在时就可以借助于缺陷的运动来实现离子导电。例如上面提到的，在NaCl 中掺入二价的Ca^{++}后可以产生Na^{+}的空位，Ca^{++}含量越大空位就越多。实验发现在低温下其电导率与 Ca^{++} 的浓度成正比，说明空位对离子晶体的导电起着重要的作用。

为了导出电导率与温度的关系，我们考虑一个正的间隙离子在沿x方向的电场 ε 作用下的运动。沿 x 方向间隙离子的势能是晶体内部的势能与外场的势能之和，如图4.8所示，现在左右两边势垒高度不同，所以离子向左右两边移动的几率也不同，分别为

$$\nu_0 e^{-(\Delta u-\frac{1}{2}ea\varepsilon)/k_BT} \tag{8.18}$$

和

$$\nu_0 e^{-(\Delta u+\frac{1}{2}ea\varepsilon)/k_BT} \tag{8.19}$$

每秒钟平均沿电场方向移动的距离为

$$v = a\nu\left[e^{-(\Delta u - \frac{1}{2}ea\varepsilon)/k_BT} - e^{-(\Delta u + \frac{1}{2}ea\varepsilon)/k_BT}\right] \tag{8.20}$$

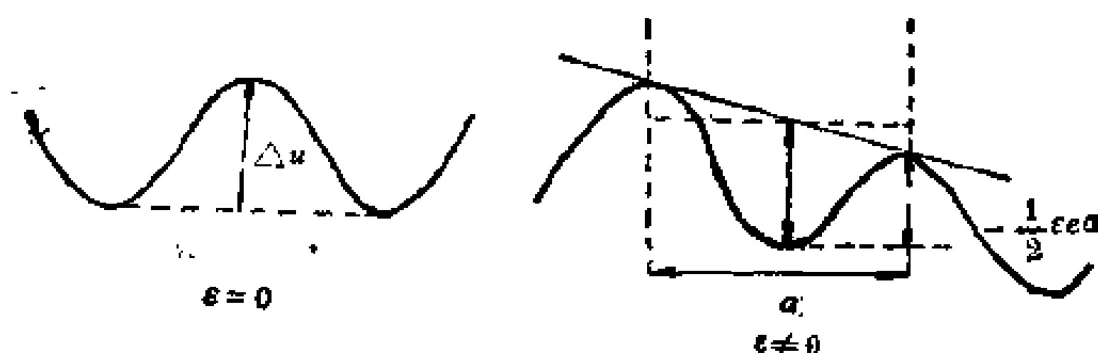


图8.4　间隙离子的势垒

对于不很强的电场，$ea\varepsilon \ll k_BT$，上式可以近似写为

$$v = \frac{e}{k_BT}\nu_0 a^2\ e^{-\Delta u/k_BT}\varepsilon$$

$$= \mu\varepsilon \tag{8.21}$$

μ称为离子的迁移率，它与扩散系数D的关系为

$$\mu = \frac{eD}{k_BT} \tag{8.22}$$

称为爱因斯坦关系．由式（8.21）直接得到电流密度

$$J = nev = \sigma\varepsilon \tag{8.23}$$

电导率为

$$\sigma = \frac{ne^2}{k_BT}\nu_0 a^2\ e^{-\Delta u/k_BT} \tag{8.24}$$

n 为间隙离子的浓度，与T有关。

8.4 色　　心

纯的卤化碱晶体因为禁带宽度比较大，用可见光照射时不能引起电子从满带跃迁至导带，对可见光没有吸收。但如果在晶体中用某种方法造成点缺陷，形成正电或负电中心，就可以形成束缚电子或空穴的状态，吸收可见光可使电子或空穴在不同的束缚态之间跃迁，使原来是透明的晶体出现颜色。这类能吸收可见光的点缺陷通常称为色心。

（一）*F* 心

最简单的色心就是*F*心，这个名称来自德语 “Farbe” 一词，意思为颜色。将卤化碱晶体在碱金属蒸气中加热然后冷至室温，晶体就出现了颜色。例如，NaCl 在Na蒸气中加热后晶体变为黄色，KCl 在 K 蒸气中加热后变成紫色。图8.5为这些晶体的吸收谱在可见光区域出现的吸收带，称为*F* 带。

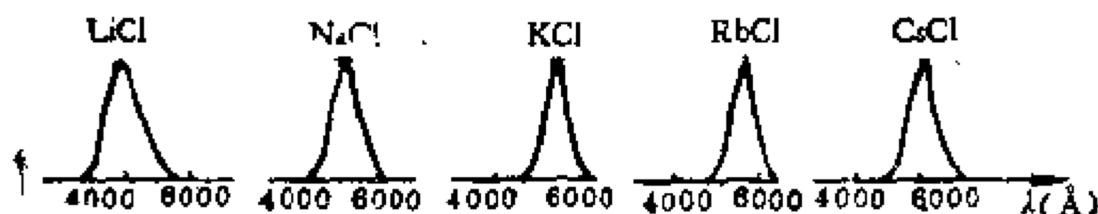


图8.5　卤化碱晶体的*F*带

卤化碱晶体在碱金属蒸气中加热然后冷却的过程中，金属原子扩散进入晶体以一价正离子的形式占据正常晶格位置并多余一个电子。同时由于晶体中碱金属成分过多而破坏了原来的化学比例，必然在晶格中造成负离子空位，这可

以从晶体的密度比纯晶体低的事实得到证实。负离子空位是一个带正电的缺陷，将吸引多余的电子以保持电中性。F 心就是一个负离子空位和一个被它所束缚的电子所组成的体系。与半导体中的施主相似，可以用类氢模型来估计 F 心的束缚能级。F 吸收带就看成是电子从类氢基态 $1s$ 到第一激发态 $2p$ 的跃迁所产生的，见图8.6。这种吸收本来是一根吸收谱线，由于晶格振动的影响使谱线加宽成为吸收带。

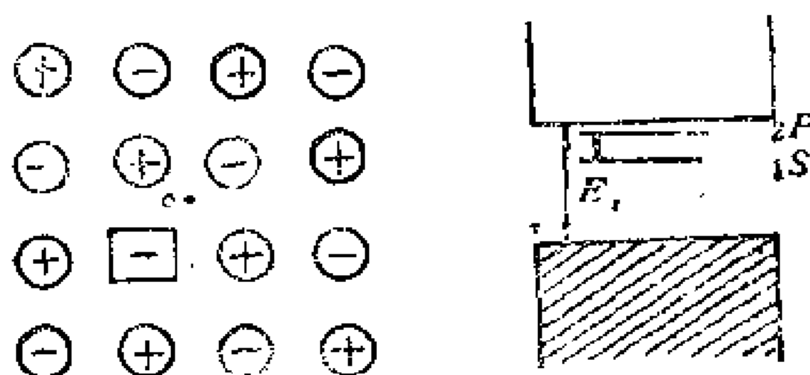


图8.6　F 心及相应的能级

既然 F 心是负离子空位束缚电子造成的，它应与形成负离子空位的具体原因无关，也就是说，无论将卤化碱晶体在哪一种碱金属蒸气中加热所得到的吸收带应无本质上的差别，这已被实验所证实。此外，F 心含有一个没有配对的电子，应具有顺磁性，这亦为顺磁共振实验所证实。

（二）V 心

将卤化碱晶体在卤素蒸气加热然后骤冷至室温，造成卤素过剩，在晶体中出现正离子缺位，形成负电中心，它将束缚一个电子空穴，称为 V 心。它使晶体紫外区域出现新的吸收带，称为 V 带。

除之最简单的 F 心和 V 心之外，由两个或几个点缺陷的

聚集还可以形成其他的色心，例如两个相邻的负离子空位束缚两个电子，这两个F心合并就形成一个M心，由三个F心联合形成所谓R心等等。

8.5 位　　错

位错是一种线缺陷，最初是为了解释晶体的范性形变而提出的一种缺陷模型，后来被实验所证实。位错的存在不仅影响着晶体的力学性质而且对晶体的光学、电磁学及其他物理性质也有密切关系。

所谓范性形变是指当应力超过弹性极限后晶体所产生的永久性形变。范性形变的主要方式为滑移，就是晶体沿一定的晶面向某个方向发生相对位移。滑移是在一个平面上发生的，这个平面称为滑移面，滑动的方向称为滑移向（见图8.7）。晶面发生滑移后，晶面上的原子可以进入新的平衡

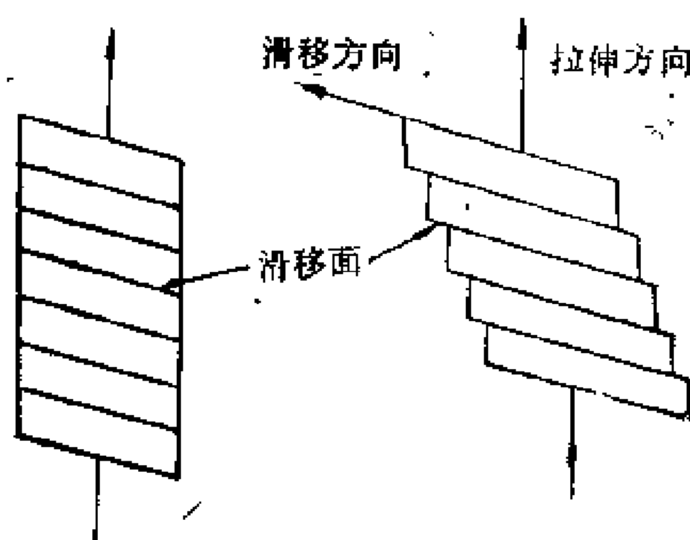


图8.7　滑移面和滑移向

位置，去掉外力后形变得以保留下来，这只能当作用在滑移面上的切应力达到临界切应力时才能发生。如果认为滑移过

程中上下两个晶面整个地发生相对移动，那么从理论上可以估计出所需要的临界切应力，但所得到的理论值却比实验值大几个数量级。原因是认为整个晶面一起发生相对移动，而实际情况可能是晶面的一部分原子先移动，然后推动另一部分原子滑移，就好象是毛虫的身体不是同时而是一节一节地向前移动一样，最后使整个晶面发生相对移动．这样所需要的临界切应力自然要小得多．在这种思想的基础上提出了位错模型，其中刃型位错和螺型位错是两种最基本的位错类型。

（一）刃型位错

考虑一块晶体，如图8.8所示，$ABCD$面为晶体上下两部分的滑移面．若沿AD方向将晶体的上面部分向右推动，使原来重合的AA'和BB'移动了一个原子间距b，于是在晶体上面的滑移部分由于挤压而出现额外的半个晶面．它的边线CD就是已滑移与尚未滑移分部的分界线，称为位错

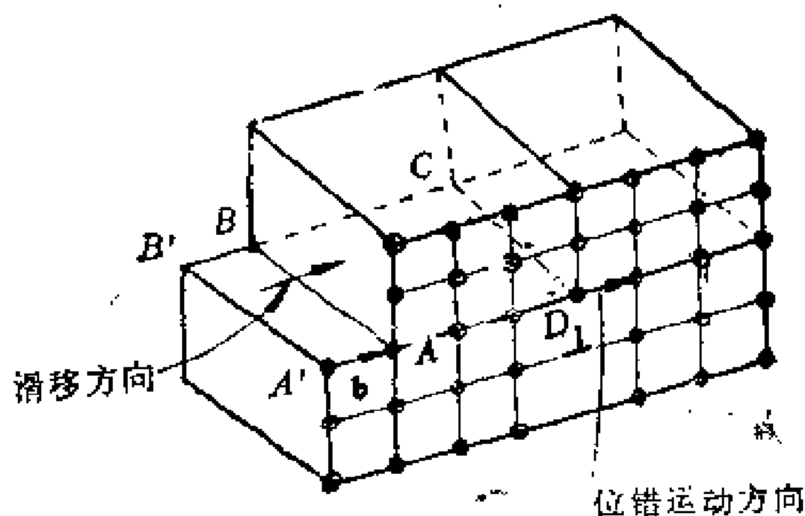


图8.8　刃型位错

线．在位错线附近的原子不处在正常晶格位置上，相对位置

发生了错乱，这种位错称为刃型位错，用符号⊥来表示。如果额外的半个晶面是在滑移面的下方，则称为负刃型位错，用符号 ⊤来表示。刃型位错的特点是滑移矢量 b 与位错线垂直，b 的方向代表滑移的方向，其大小等于沿滑移方向的原子之间平衡距离，b 又称为鲍格斯矢量。

在外力作用下晶体上下两部分的滑移是通过位错线沿滑移面逐步移动来实现的，图 8.9 表示滑移的逐步发展过程，

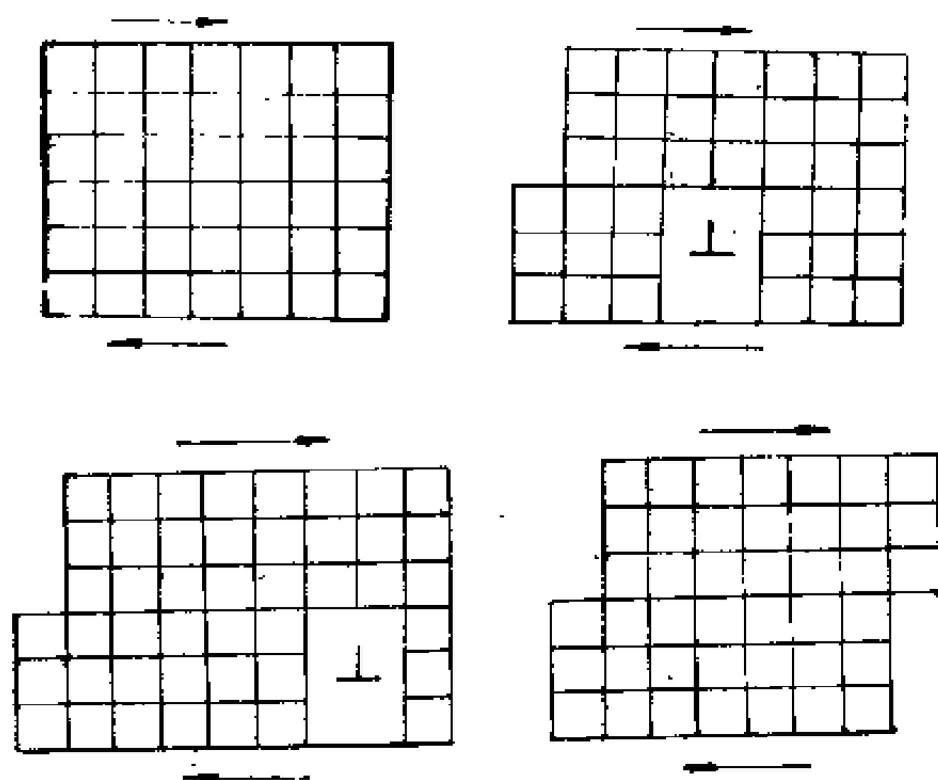


图8.9 刃型位错的滑移

最后使上下两部分滑移了一个原子间距。按照这种模型进行滑移所需要的临界切应力是很小的，理论计算值与实验值有相同的数量级。

（二）螺型位错

如图8.10(a) 所示，设 $ABCD$ 为滑移面，左右两部分

沿AD线移动一个原子间距b，已滑移部分和尚未滑移部分的分界线为BC，原来与BC垂直的晶面现在变为螺旋上升形式的晶面。图8.10(b)为原子在$ABCD$面上的投影，图中黑点代表$ABCD$面以右的原子，园圈代表$ABCD$面以左的原子。

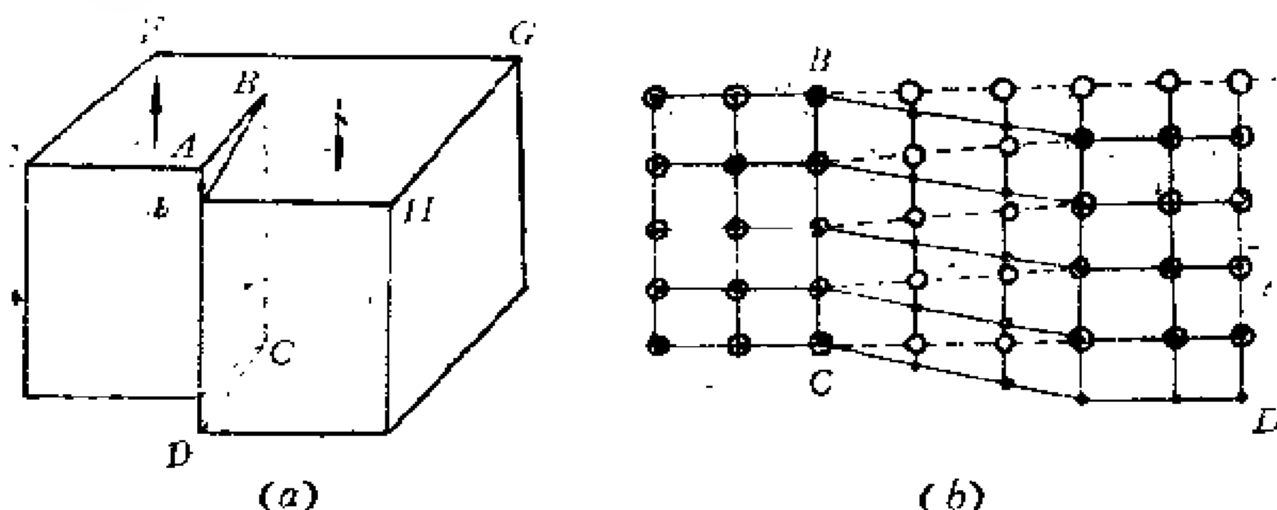


图8.10　螺型位错

这种位错称为螺位错，位错线为BC，其特点是滑移矢量$\boldsymbol{b}$与位错线平行，没有额外的半个晶面。图8.11为螺位错在切应力作用下的滑移过程，$\boldsymbol{b}$与位错线的运动方向垂直。

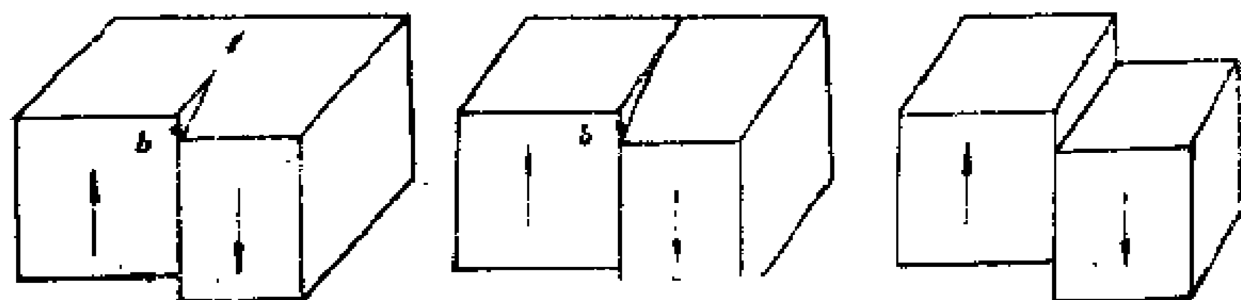


图8.11　螺位错的滑移

（三）堆积层错

这是一种面缺陷，下面以面心立方晶格为例加以说明。在面心立方晶格中，各个（1 1 1）晶面上原子的排列情

况是相同的，但相邻的（1 1 1）晶面之间原子位置并不重合，按其原子排列的相对位置可以把（1 1 1）面分为A，B，C三类，整个晶体看成是沿（1 1 1）方向以A，B，C三层为一组依次堆积而成，正常的堆积次序为

$$\cdots \overbrace{ABC}\ \overbrace{ABC}\ \overbrace{ABC}\ \overbrace{ABC}\ \cdots$$

如果由于某种原因，堆积层次发生错乱，例如在C之后应是A，但不接着堆积A而是B，在B之后再接着A，则变成

$$\cdots \overbrace{ABC}\ \overbrace{ABC}\ \overbrace{A\ B\ }\overset{\Downarrow}{C}\overbrace{B\ A}\ \overbrace{CBA}\ \overbrace{CBA}\cdots$$

箭头所指的C附近晶格周期性被破坏，形成缺陷，这是一种面缺陷。也可能出现另一种序列

$$\cdots\overbrace{ABC}\ \overbrace{ABC}\ \overbrace{A\ B\ }\overset{\Downarrow}{A}\overbrace{B\ C}\ \overbrace{ABC}\ \overbrace{ABC}\cdots$$

在箭头所指的A处本来应当是C，但现在缺少了这一层，也形成一种面缺陷。由于堆积和层次错乱所形成的缺陷称为堆积层错。

(四) 小角晶界

一般金属多晶体是由许多取向不同的晶粒组成，每一个晶粒内部原子是按一个单一的点阵排列，称之为单晶体。晶粒之间的界面称为晶界，晶界附近原子的排列是不规则的，因而是一种面缺陷。一般来说，晶界区域内原子的排列情况是很复杂的，但对于两个取向差别很小的晶粒间界（称为小角晶界）的情形，可以采用简单的模型来描述。例如，图8.12表示两个取向不同的简单立方晶格的晶粒间界，在θ角的两边为完整的简单立方结构，但取向不同。这两部分绕垂

直于纸面的轴相对旋转了 θ 角，当 θ 很小时，可认为晶界过渡区域是由一些刃型位错的排列所组成。这种模型已得到实验的证实。

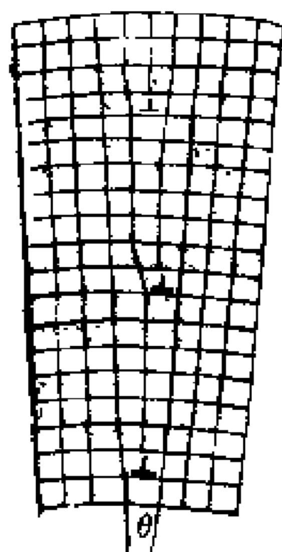


图8.12简单立方晶格的小角晶界

习　　题

8.1 试求产生 n 个肖脱基缺陷后晶体体积的变化 $\Delta V/V$，V 为晶体原有的体积。

8.2 铜的空位形成能约为 1.2eV，间隙原子的形成能约为4eV，试估计接近熔点（1300K）时空位和间隙原子的浓度，并比较两者的数量级。

8.3 试分别找出等价于一行晶格空位和一列间隙原子的位错对。

8.4 晶格中的空位在某种条件下能发生凝聚，在晶格中形成空隙。如果它们凝聚在一个晶面上，则形成一个微观的片状空隙。试分析当这样的空隙塌陷时，空隙周围所形成的位错。

第九章 磁　　性

任何物质在磁场作用下都具有一定的磁化率 χ，$\chi<0$ 的物质称为抗磁性物质，而 $\chi>0$ 的物质称为顺磁性物质。顺磁性物质的磁化率与温度有关，在某一转变温度下可以转变为铁磁性、亚铁磁性或反铁磁性，它们的磁化率总是正的但与磁场强度有复杂的关系。本章主要介绍固体的各类磁性的基本特性及其产生的物理原因。

9.1 原子的磁矩

原子的磁矩是了解物质磁性的基础，一个自由原子的磁矩来源于电子的轨道磁矩、电子的自旋磁矩以及原子核的磁矩。由于原子核的磁矩要比电子的磁矩小得多，在计算原子磁矩时可以略去。

（一）原子的磁矩

根据量子力学的结果，电子的轨道磁矩为

$$\boldsymbol{\mu}_l = -\frac{e}{2m}\boldsymbol{l} \tag{9.1}$$

$\boldsymbol{l}$为电子的轨道角动量，$\boldsymbol{\mu}_l$的绝对值为

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)}\ \mu_B \tag{9.2}$$

其中

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \tag{9.3}$$

称为玻尔磁子，是原子磁矩的基本单位。l 是电子轨道角动量量子数，e 为电子电荷的绝对值。轨道磁矩在 z 方向的取值为

$$\mu_{lz} = m_l\mu_B, \quad m_l = l, \ (l-1), \ \cdots, \ -l, \tag{9.4}$$

电子的自旋磁矩为

$$\mu_s = -\frac{e}{m}S \tag{9.5}$$

S 是电子自旋角动量，μ_s的绝对值和z方向的取值各为：

$$\mu_s = 2\sqrt{s(s+1)}\,\mu_B \tag{9.6}$$

$$\mu_{sz} = 2m_s\mu_B, \quad m_s = \pm\frac{1}{2} \tag{9.7}$$

如果原子内只有一个电子，则原子磁矩为

$$\mu = -\frac{e}{2m}(j+s) \tag{9.8}$$

其中 $$j = l + s \tag{9.9}$$

对于多电子原子，一般可以采用 L-S 耦合，总的轨道磁矩和自旋磁矩分别为

$$\mu_L = -\frac{e}{2m}L, \ \mu_s = -\frac{e}{m}S \tag{9.10}$$

L与 S分别为总的轨道角动量和自旋角动量。原子的磁矩就可以表示为

$$\mu = \mu_L + \mu_s = -\frac{e}{2m}(J+S) \tag{9.11}$$

其中 $$J = L + S \tag{9.12}$$

是总角动量。因 μ 与 J 不在同一方向上，故有效的原子磁矩为

$$\mu_J = -\frac{ge}{2m}J \tag{9.13}$$

其绝对值为

$$\mu_J = g\sqrt{J(J+1)}\,\mu_B = p\mu_B \tag{9.14}$$

其中 $p = g\sqrt{J(J+1)}$ 称为有效玻尔磁子数，而

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \tag{9.15}$$

称为朗德因子或称为g因子。若$S=0$，$J=L$，即原子磁矩完全由电子的轨道磁矩所贡献，则$g=1$；若$L=0$，$J=S$，原子磁矩完全由自旋磁矩所贡献，则$g=2$。

（二）洪德规则

原子（或离子）中闭合电子壳层的总自旋和总轨道角动量为零，对磁矩没有贡献，原子（或离子）的磁矩来自未满的电子壳层。含有未满的电子壳层的原子（或离子），其基态的量子数 J，L，S 可由洪德规则决定。洪德规则的内容是：（1）在泡里原理许可的条件下总自旋量子数 S 取最大值，而总的轨道角动量量子数L也取在这一条件下的最大值；（2）当支壳层不到半满时，$J=L-S$，而当支壳层正好或超过半满时，$J=L+S$。利用洪德规则决定的J，L，S代入式（9.14）和（9.15）就可得出基态的原子磁矩。

9.2 抗磁性

原子受到磁场的作用时会产生一个与磁场方向相反的感应磁矩，这种性质称为原子的抗磁性。为了解它的产生原因，首先考虑磁场对一个电子的轨道运动所产生的作用。轨道磁矩μ_l将受到力矩$\mu_l \times \boldsymbol{B}$的作用，引起 l 的变化，

$$\frac{dl}{dt} = \mu_l \times \boldsymbol{B} \tag{9.16}$$

$\boldsymbol{B} = \mu_0 H$ 是磁场在真空中的磁感应强度。上式表明，电子轨道将绕着磁场以频率

$$\omega = \frac{eB}{2m} \tag{9.17}$$

作拉莫进动，如图 9.1 所示。由于轨道进动所产生的电流为

$$i = -e\frac{\omega}{2\pi} = -\frac{e^2 B}{4\pi m} \tag{9.18}$$

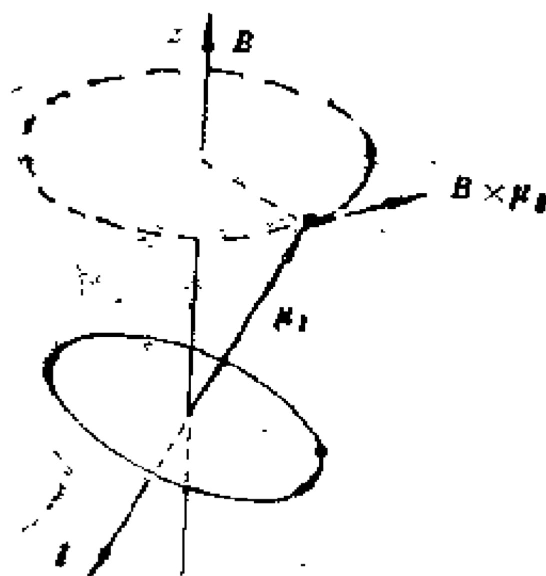


图9.1　电子轨道在磁场中的进动

进动轨道的半径的均方值为$\overline{\rho^2}=\overline{x^2}+\overline{y^2}$，面积为$A=\pi\overline{\rho^2}$。所产生的感应磁矩为

$$\Delta\mu=-iA=-\frac{e^2B}{4m}(\overline{x^2}+\overline{y^2}) \tag{9.19}$$

式中的负号表示感应磁矩的方向与外磁场相反，从而产生抗磁性。

如果物质中含有N个原子，每原子有Z个电子，则总的感应磁矩是所有电子轨道感应磁矩的叠加，

$$\Delta M=N\sum_{i=1}^{Z}\Delta\mu_i=-\frac{Ne^2B}{4m}\sum_i\left(\overline{x_i^2}+\overline{y_i^2}\right) \tag{9.20}$$

抗磁磁化率为

$$\chi=\frac{\Delta M}{H}=-\frac{Ne^2\mu_0}{4m}\sum_{i=1}^{Z}\left(\overline{x_i^2}+\overline{y_i^2}\right) \tag{9.21}$$

现在N应了解为单位体积中的原子数。因为任何原子都存在电子的轨道运动，所以抗磁性是普遍存在的。但由于感应磁矩非常小，只有当原子没有固有磁矩时才能显示出来，否则将被更强的原子磁矩所掩盖。惰性元素的电子壳层是满的，原子磁矩为零，所以惰性气体在磁场作用下表现为抗磁性。同样，如由满电子壳层的原子或离子所组成的晶体，其原子或离子的磁矩为零，则这种晶体表现为抗磁性。

由于抗磁性物质的电子壳层是满的，电子云的分布是球对称的，则$\overline{x_i^2}=\overline{y_i^2}=\frac{1}{3}\overline{r_i^2}$，$\overline{r_i^2}$为电子轨道半径在垂直于磁场的平面上投影的均方值。这样，式（9.21）就可写为

$$\chi=-\frac{Ne^2\mu_0}{6m}\sum_{i=1}^{Z}\overline{r_i^2}=-\frac{ZNe^2\mu_0}{6m}\overline{r^2} \tag{9.22}$$

其中 $\overline{r^2} = \frac{1}{Z}\sum_{i=1}^{Z}\overline{r_i^2}$

9.3 顺磁性

实验发现，许多顺磁性物质，例如含过渡元素和稀土元素的盐类，其磁化率与温度的关系符合居里定律

$$\chi = \mu_0 \frac{C}{T} \tag{9.23}$$

C称为居里常数。

（一）顺磁性的半经典理论

可以设想，在顺磁性物质中至少有部分原子或离子有固有磁矩，没有外磁场作用时这些磁矩的取向是混乱的，总的磁矩为零，而在磁场作用下各原子磁矩沿磁场方向投影的平均值不为零才能得到大于零的磁化率，否则只表现出抗磁性。考虑单位体积内有N个原子磁矩为μ_J的体系，每原子在磁场中的能量为

$$\varepsilon = -\boldsymbol{\mu}_J\cdot\boldsymbol{B} = m_J g\mu_B B \tag{9.24}$$

$$m_J = J,\ (J-1),\ \cdots,\ -J$$

沿磁场方向每原子的平均磁矩为

$$\bar{\mu} = \frac{\sum\limits_{m_J=-J}^{J} g\mu_B m_J \exp(m_J x)}{\sum\limits_{m_J=-J}^{J} \exp(m_J x)} \tag{9.25}$$

其中 $x = g\mu_B B/k_B T$。磁化强度就等于

$$M = Ng\mu_B \frac{\sum_{m_J=-J}^{J} m_J \exp(m_J x)}{\sum_{m_J=-J}^{J} \exp(m_J x)}$$

$$= Ng\mu_B \frac{d}{dx}\left[\ln \sum_{m_J=-J}^{J} \exp\ (m_J x)\right]$$

$$= Ng\mu_B \frac{d}{dx}\left[\ln\left(\frac{e^{-Jx} - e^{(J+1)x}}{1-e^x}\right)\right]$$

$$= NgJ\mu_B B_J(\alpha) \tag{9.26}$$

其中

$$\alpha = \frac{gJ\mu_B B}{k_B T} \tag{9.27}$$

$B_J(\alpha)$为布里渊函数，

$$B_J(\alpha) = \frac{2J+1}{2J}\coth\left(\frac{2J+1}{2J}\alpha\right)$$

$$-\frac{1}{2J}\coth\frac{1}{2J}\alpha \tag{9.28}$$

当温度比较高时，$\alpha \ll 1$，利用展开式

$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \cdots \tag{9.29}$$

可以将布里渊函数展开并略去 α 的高次方项，近似得到

$$B_J(\alpha) \approx \frac{J+1}{3J}\alpha \tag{9.30}$$

于是

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} = \mu_0 \frac{NJ(J+1)g^2\mu_B^2}{3k_B T} = \mu_0 \frac{C}{T} \qquad (9.31)$$

这就是居里定律，居里常数为

$$C = \frac{NJ(J+1)g^2\mu_B^2}{3k_B} = \frac{Np^2\mu_B^2}{3k_B} \qquad (9.32)$$

其中$p = g\sqrt{J(J+1)}$是原子的有效玻尔磁子数。

（二）理论与实验比较

在上述理论中没有考虑原子之间可能存在的影响其磁矩相对取向的相互作用，因而是一种自由原子（或离子）体系的顺磁性理论。适用于具有固有磁矩的原子或分子所组成的气体，也适用于含有过渡金属离子和稀土离子的顺磁性盐类。例如在$CuSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$中，$Cu^{2+}$离子的$3d$壳层未满因而有磁矩，而在其中又存在大量的结晶水，$Cu^{2+}$离子之间相距很远可以看成是孤立的。这些顺磁性离子的有效玻尔磁子数p可以从实验测出的居里常数C来求出，也可以由理论计算得出。为了比较，在表9.1和9.2中列出过渡元素离子和稀土离子的p的计算值和实验值，基态的L，S，J值是用洪德规则确定的。

对于稀土离子，它的磁矩主要来自未满的$4f$电子，p的计算值与实验值除Sm^{3+}和Eu^{3+}外其余基本符合。在这两个离子中由于存在离基态比较近的激发态，在考虑到激发态的影响后才能得到同实验符合的结果。对于过渡元素离子，磁矩主要来自未满的$3d$电子。p的计算值与实验不符，但实验值却与公式$p = 2\sqrt{s(s+1)}$的计算结果相符。这个公式是在$L = 0$，$J = S$的情况下得到的，说明原子磁矩主要由电子自旋所贡献。这是因为$3d$壳层在离子的最外面，它受到周围离子所产生

表9.1 第一过渡族离子的基态及有效玻尔磁子数

离子	电子组态	基态能级	$g\sqrt{J(J+1)}$	$g\sqrt{S(S+1)}$	p的实验值
Ti^{3+}, V^{4+}	$3d^1$	$^2D_{3/2}$	1.55	1.73	1.8
V^{3+}	$3d^2$	$^3F_2$	1.63	2.83	2.8
Cr^{3+}, V^{2+}	$3d^3$	$^4F_{3/2}$	0.77	3.87	3.8
Mn^{3+}, Cr^{2+}	$3d^4$	$^5D_0$	0	4.90	4.9
Fe^{3+}, Mn^{2+}	$3d^5$	$^6S_{5/2}$	5.92	5.92	5.9
Fe^{2+}	$3d^6$	$^5D_4$	6.70	4.90	5.4
Co^{2+}	$3d^7$	$^4F_{9/2}$	6.54	3.87	4.8
Ni^{2+}	$3d^8$	$^3F_4$	5.59	2.83	3.2
Cu^{2+}	$3d^9$	$^2D_{5/2}$	3.55	1.73	1.9

表9.2 稀土离子的基态及有效玻尔磁子数

离子	电子组态	基态能级	$g\sqrt{J(J+1)}$	p的实验值
Ce^{3+}	$4f^1$	$^2F_{5/2}$	2.54	2.4
Pr^{3+}	$4f^2$	$^3H_4$	3.58	3.5
Nd^{3+}	$4f^3$	$^4I_{9/2}$	3.62	3.5
Pm^{3+}	$4f^4$	$^5I_4$	2.68	—
Sm^{3+}	$4f^5$	$^6H_{5/2}$	0.84	1.5
Eu^{3+}	$4f^6$	$^7F_0$	0	3.4
Gd^{3+}	$4f^7$	$^8S_{7/2}$	7.94	8.0
Tb^{3+}	$4f^8$	$^7F_6$	9.72	9.5
Dy^{3+}	$4f^9$	$^6H_{15/2}$	10.63	10.6
Ho^{3+}	$4f^{10}$	$^5I_8$	10.60	10.4
Er^{3+}	$4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	9.59	9.5
Tm^{3+}	$4f^{12}$	$^3H_6$	7.57	7.3
Yb^{3+}	$4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	4.54	4.5

的势场（称为晶场）的作用，使原来的 LS 耦合遭到破坏，L_z 不再是运动恒量，它的平均值可能为零。我们称L_z平均值为零的情况为轨道角动量的猝灭，这时只有电子自旋磁矩起作用。至于稀土离子，由于未满的 $4f$ 壳层在闭合壳层$5s^25p^6$之内，晶场的作用被屏蔽，晶体中的离子与自由离子比较接近，所以计算值与实验相符。

9.4 金属传导电子的磁化率

许多简单金属具有弱的顺磁性，磁化率几乎与温度无关。典型例子是碱金属，一价离子没有固有磁矩，只产生抗磁性，顺磁性只能来自传导电子。这些传导电子很接近于自由电子，对磁性的贡献由两部分组成：一部分来自电子的自旋磁矩，是顺磁性的，称为泡里顺磁性；另一部分来自电子在磁场作用下的轨道磁矩，是抗磁性的，称为朗道抗磁性。

（一）泡里顺磁性

电子的自旋磁矩在磁场中有两种取向，与磁场平行与反平行。没有磁性作用时，两种取向的电子数相等，如图9.2(a) 所示。当磁场$\boldsymbol{B}\neq 0$时，自旋磁矩平行于$\boldsymbol{B}$的电子能量降低

$$\varepsilon_+=\frac{\hbar^2k^2}{2m}-\mu_B B \tag{9.33}$$

而自旋磁矩反平行于$\boldsymbol{B}$的电子能量升高

$$\varepsilon_-=\frac{\hbar^2k^2}{2m}+\mu_B B \tag{9.34}$$

达到平衡时，两种电子都填充到同一最高能级ε_F，如图9.2c

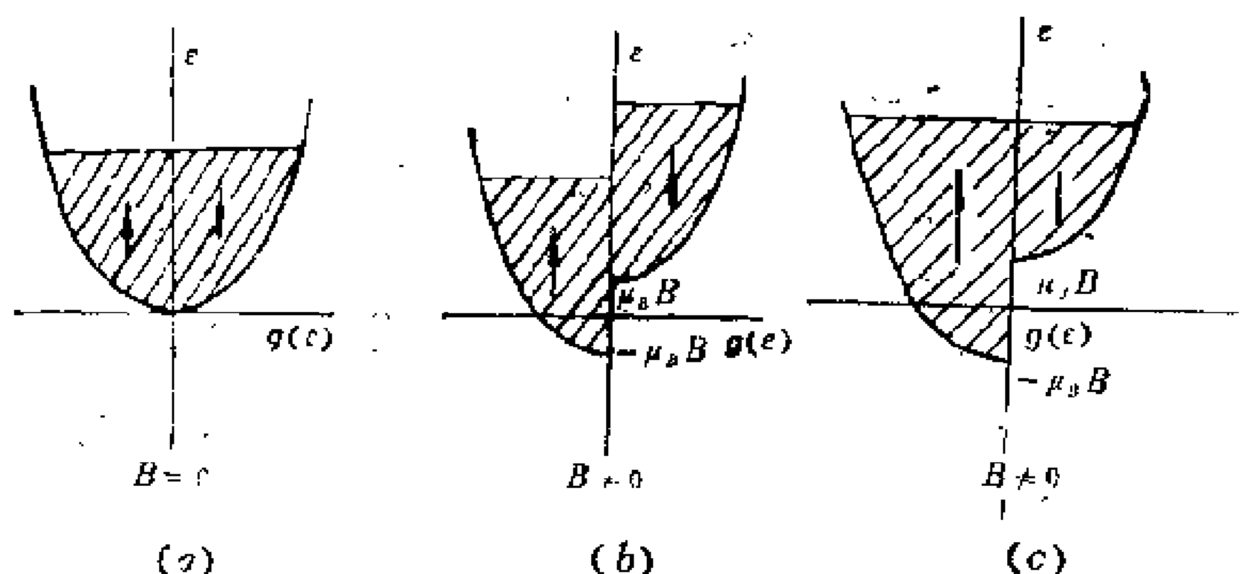


图9.2　磁场中自由电子的分布

↑和↓分别表示磁矩与磁場平行与反平行

所示。这时两种电子的数目不相等，磁矩平行取向的电子密度 n_+ 超过反平行取向的电子密度 n_-，结果表现为顺磁性。n_+和n_-分别由下式给出

$$n_+ = \int_{-\mu_B B}^{\infty} f(\varepsilon) g_+(\varepsilon) d\varepsilon \tag{9.35}$$

$$n_- = \int_{\mu_B B}^{\infty} f(\varepsilon) g_-(\varepsilon) d\varepsilon \tag{9.36}$$

其中g_+和g_-分别是磁矩平行和反平行于磁场的电子的状态密度，与无磁场时的状态密度有以下关系

$$g_+(\varepsilon) = \frac{1}{2} g(\varepsilon + \mu_B B)$$

$$g_-(\varepsilon) = \frac{1}{2} g(\varepsilon - \mu_B B) \tag{9.37}$$

由于$\mu_B B$比较小，即使B 高达 10^6Gs时 $\mu_B B$ 的数量级也只有 10^{-2}eV，比费密能小得多，因此可以不考虑磁场引起的费密

能的改变。于是，磁化强度为

$$
\begin{aligned}
M &= (n_+ - n_-)\mu_B \\
&= \frac{1}{2}\mu_B\int_{-\mu_B B}^{\infty} g(\varepsilon+\mu_B B)f(\varepsilon)d\varepsilon \\
&- \frac{1}{2}\mu_B\int_{\mu_B B}^{\infty} g(\varepsilon-\mu_B B)f(\varepsilon)d\varepsilon \\
&= \frac{1}{2}\mu_B\int_0^{\infty} g(\varepsilon)\Big[f(\varepsilon-\mu_B B)-f(\varepsilon+\mu_B B)\Big]d\varepsilon \\
&\approx -\mu_B^2 B\int_0^{\infty} g(\varepsilon)\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}d\varepsilon \\
&\approx \mu_B^2 g(\varepsilon_F)B \qquad (9.38)
\end{aligned}
$$

由此得出磁化率为

$$
\chi_p = \mu_0\mu_B^2 g(\varepsilon_F) \qquad (9.39)
$$

称为泡里顺磁磁化率，与温度几乎无关。上式可以具体写为

$$
\chi_p = \mu_0\frac{3n\mu_B^2}{2\varepsilon_F} \qquad (9.40)
$$

（二）朗道抗磁性

我们已经知道，磁场中电子的轨道运动是量子化的，它导至磁化率随磁场的变化而振荡。这种振荡现象只能在低温、强磁场以及高纯度的样品中才被观察到。不具备这些特殊条件时虽然看不到振荡现象但可观察到与磁场反方向的磁化强度，称为朗道抗磁性。可以证明，自由电子的抗磁磁化率为

$$
\chi_D = -\mu_0\frac{n\mu_B^2}{2\varepsilon_F} = -\frac{1}{3}\chi_P \qquad (9.41)
$$

等于泡里顺磁磁化率的三分之一。

自由电子的磁化率应为χ_P和χ_D之和

$$\chi_e = \chi_P + \chi_D$$

$$= \mu_0 \frac{n\mu_B^2}{\varepsilon_F} \quad (9.42)$$

至于金属的磁化率，除了χ_e外还应考虑具有闭合电子壳层的离子所贡献的抗磁磁化率。

9.5 磁有序类型

在一些固体中存在着使原子磁矩互相平行或反平行的相互作用，在转变温度（称为居里温度或居里点）以下，磁矩的取向呈现出某种类型的长程有序分布，铁磁性、反铁磁性及亚铁磁性是三种最典型的磁有序类型。

（一）铁磁性

在足够低的温度下，所有磁矩平行排列，这种有序状态称为铁磁性。它的出现不是由于外磁场的作用，而是由于晶体内部的相互作用所引起的，称为自发磁化。随着温度的增加，热扰动的作用增强使磁矩的有序排列遭到破坏，当温度上升到居里点T_C时，自发磁化消失转变为顺磁性。这时磁矩的取向是混乱的，但其顺磁磁化率与普通顺磁物质不同，不满足居里定律，而是满足居里-外斯定律

$$\chi = \chi_0 \frac{C}{T - T_C} \quad (9.43)$$

C为居里常数。这是因为导致磁矩平行排列的相互作用虽然这时不能超过热扰动的破坏作用而表现出自发磁化，但却有

利于磁矩转向外磁场的趋势。具有铁磁性的物质除过渡元素Fe，Co，Ni以及稀土元素Gd和Dy外，还有大量的含有过渡元素和稀土元素的合金或化合物。在表9.3中列出若干典型的铁磁性物质的居里点和饱和磁化强度M_0。

表9.3　一些铁磁性物质的T_c和M_0

物　质	T_C(K)	M_0(G)	物　质	T_C(K)	M_0(G)
Fe	1040	1752	$CrBr_3$	37	270
Co	1388	1446	EuO	77	1910
Ni	627	510	EuS	16.5	1184
Gd	293	1980	MnBi	670	675
Dy	85	3000	$GdCl_3$	2.2	550

（二）反铁磁性

原子（或离子）的磁矩互相反平行排列，这种有序状态称为反铁磁性。磁矩可以分为两组，各自形成一个子晶格，每个子晶格内磁矩互相平行具有铁磁性的自发磁化，但两个晶格互相穿插彼此反平行，总的自发磁化强度为零，图9.3(b)是这种有序类型的示意图。

反铁磁性物质也存在居里点T_N（又称为聂尔温度），当$T>T_N$时，热扰动完全破坏了磁矩的反平行排列，表现为顺磁性。但由于存在使磁矩趋向反平行的相互作用，减弱了磁矩转向外磁场的趋势，其磁化率的温度关系与式（9.43）不同。

$$\chi=\mu_0\frac{C}{T+\theta} \tag{9.44}$$

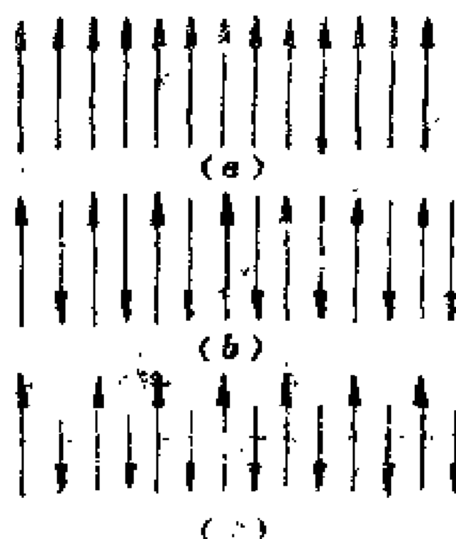


图9.3 磁有序类型

(a) 铁磁性 (b) 反铁磁性 (c) 亚铁磁性

当$T<T_N$时，两组磁矩互相反平行，宏观的自发磁化强度为零，但每组磁矩都在外磁场向方的投影平均不为零，其磁性仍可用磁化率来表示。随着温度的降低，反平行的有序程度增加，磁矩转向外磁场的趋势减弱，磁化率随温度的降低而减少，图 9.4 是顺磁、铁磁和反铁磁三种物质的 $\chi \sim T$ 关系示

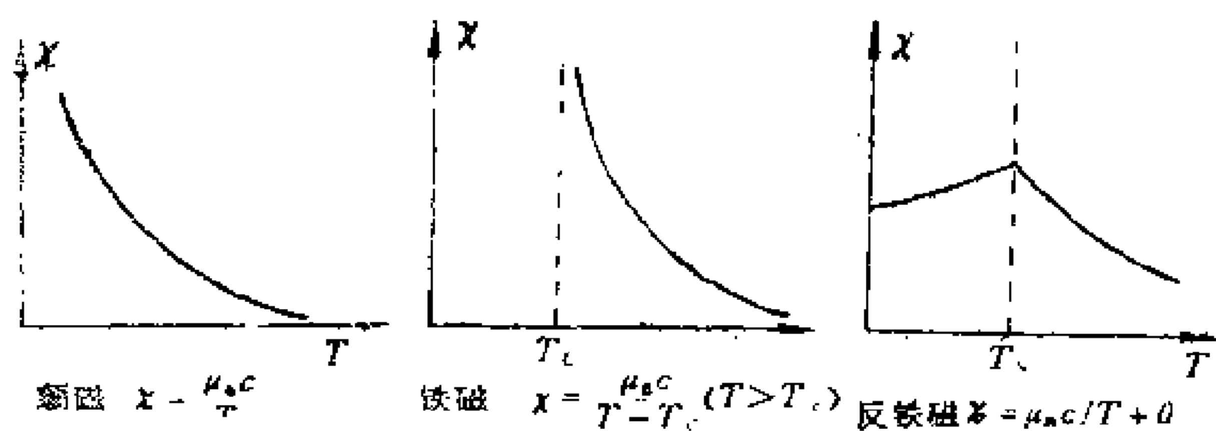


图9.4 顺磁、铁磁及反铁磁的$\chi \sim T$关系

意图.

具有反铁磁性的物质很多，纯元素有Mn 和 Cr，还有许多含有过渡元素的化合物，表 9.4 中列出几种反铁磁性物质及其居里点。

表9.4　一些反铁磁物质的T_N

物　　质	T_N(K)	物　　质	T_N (K)
MnO	122	MnF_2	67.3
FeO	198	FeF_2	78.4
CoO	291	CoF_2	37.7
NiO	600	VS	1040
Cr	311		

（三）亚铁磁性

如果两个子晶格的磁矩反平行但大小不相等，那就有不等于零的自发磁化强度，这种磁有序称为亚铁磁性，它是一种未抵消的反铁磁性，如图 9.3(*c*) 所示。亚铁磁性物质的宏观磁性与铁磁物质相似，但两者在微观的磁有序上是不同的。亚铁磁性物质在技术上有应用价值的实例是铁氧体，它是铁和其他一种或多种金属元素的复合氧化物，作为例子在表9.5 中 列出几种铁氧体的居里点和饱和磁化强度。

表9.5 一些铁氧体的T_C和M_0

物　质	T_C(K)	M_0(G)
Fe_3O_4	858	510
$CoFe_2O_4$	793	475
$NiFe_2O_4$	858	300
$CuFe_2O_4$	728	160
$MnFe_2O_4$	573	560
$Y_3Fe_5O_{12}$	560	195

（四）磁有序的实验侧定

利用X射线衍射可以决定晶体结构，但不能分辨电子磁矩的方向，要决定磁有序需要用中子衍射。因为中子有磁矩，所以原子对中子的散射来自中子与原子核的作用以及中子与原子磁矩的作用。中子衍射的强度应包含核散射和磁散射的贡献。如果用适当办法将核散射和磁散分开，则从磁散射所引起的衍射强度可以推算其磁有序结构。图9.5是中子衍射分析得到的MnO的磁有序结构。MnO的晶体结构是NaCl结构，图中大园表示O^{-2}离子，箭头表示Mn^{2+}离子的磁矩方向。

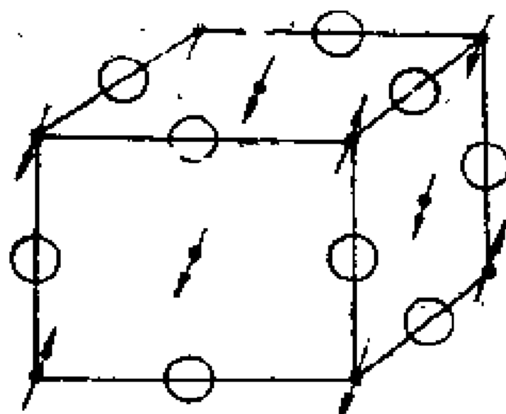


图9.5　MnO的反铁磁有序结构

9.6 分子場理论

1907年外斯为了解释铁磁性提出分子场理论，有两个基本假定：（1）在铁磁性物质内分为许多宏观小微观大的区域，每个区城内存在自发磁化，但各区域的磁化方向不同，所有区域的磁化强度的矢量和为零，没有外磁场作用时整体不表现出磁性，这些小区域称为磁畴。（2）每个磁畴内的自发磁化是由于存在一个分子场的作用，使原子磁矩沿分子场方向平行排列。由这两个假定建立了铁磁性的唯象理论，可解释铁磁物质的磁化强度与温度的关系及有关的现象。

（一）自发磁化强度与温度的关系

外斯认为，如在铁磁物质中存在的使原子磁矩平行的相互作用，其效果就可近似地用作用在每个磁矩上的分子场来表示。他假定分子场的大小正比于磁化强度M，于是作用在每个原子磁矩上的有效场为外磁场与分子场的矢量和

$$\boldsymbol{B}_{eff} = \boldsymbol{B} + \lambda \boldsymbol{M} \tag{9.45}$$

λ 称为分子场系数。因此，只需将式（9.26）中的 $\boldsymbol{B}$ 换为 $\boldsymbol{B}_{eff}$ 就得到铁磁物质的磁化强度，

$$M = NgJ\mu_B B_J(a) \tag{9.46}$$

现在

$$a = \frac{gJ\mu_B}{k_B T}(B + \lambda M) \tag{9.47}$$

如果没有外磁场的作用，则在上式中令 $B = 0$ 就得到自发磁化强度

$$M_s = NgJ\mu_B B_J(a) \tag{9.48}$$

$$a = \frac{gJ\mu_B}{k_B T}\lambda M_s \tag{9.49}$$

当$T=0$ K时，$a\to\infty$，则$B_J(a)\to 1$，得出绝对零度时的饱和磁化强度

$$M_s(0) = NgJ\mu_B \tag{9.50}$$

为了求出 M_s 随T的变化关系，可以用作图法求解式(9.48)和（9.49）。先作$M_s/M_s(0)=B_J(a)$ 随a的变化曲线，然后由式(9.49)作某一温度 T 时的 $M_s\sim a$ 直线，直线与曲线的交点就是在该温度下的自发磁化强度。如图 9.6 所示。当$T=T_c$时，$M_s=0$，直线与曲线在原点相切。将式(9.48)

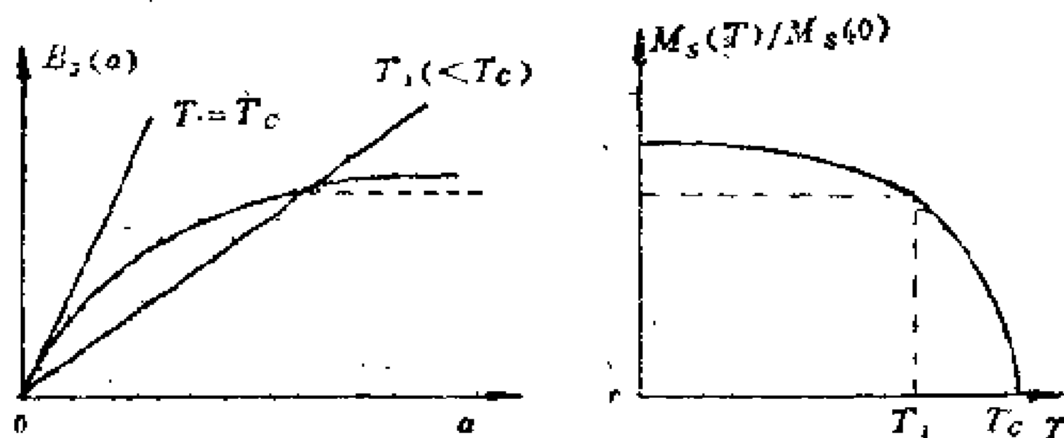


图9.6 用图解法求M_s-T曲线

在$a=0$附近展开只保留a的一次项，给出

$$M_s = NgJ\mu_B\left(\frac{J+1}{3J}\right)a \tag{9.51}$$

再将$T=T_c$时的式（9.49）代入上式得出居里温度

$$T_c = \frac{N g^2 \mu_B^2 J(J+1)\lambda}{3k_B} \tag{9.52}$$

为了和实验比较，将$M_s/M_s(0)$作为T/T_c的函数对不同的 J 作图，我们得到一组普适曲线，如图 9.7所示。再把Fe，Co，Ni 的实验结果表示在同一图中就看出，$J=1/2$

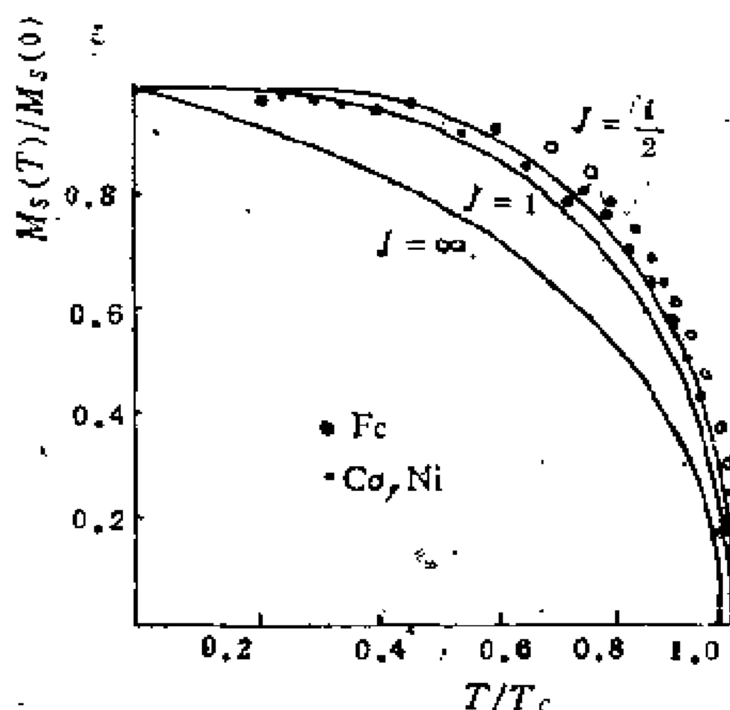


图9.7　理论的$M_s(T)/M_s(0)\sim T/T_c$曲线与实验结果比较

时的理论曲线与实验结果符合。说明在这些铁磁物质中，原子磁矩主要来自电子的自旋，轨道磁矩的贡献被猝灭。

（二）居里-外斯定律

当$T>T_c$时，$M_s=0$，铁磁性转变为顺磁性，这时只有$B\neq 0$才能产生一定的磁化强度。因为温度比较高，$a\ll 1$由式（9.46）近似给出

$$M = \frac{N g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T}(B+\lambda M) \tag{9.53}$$

由此得到磁化率为

$$\chi=\mu_0\frac{C}{T-T_C} \tag{9.54}$$

其中 $$T_C=\lambda C=\frac{Ng^2\mu_B^2J(J+1)}{3k_B}\lambda \tag{9.55}$$

这样，外斯分子场理论说明了高温下铁磁物质的顺磁磁化率满足居里-外斯定律的实验规律。

（三）磁畴与磁化过程

外斯理论的基本假定之一是认为在铁磁物质中存在磁畴，这已被实验所证实。由于各个磁畴内自发磁化的方向不同，在相邻两个磁畴之间原子磁矩是不会突然改变方向的，存在一个过渡层，称为畴壁（又称为布洛赫壁）。在畴壁内原子磁矩逐渐改变方向，图 9.8 为两个自发磁化方向相差 180°图的畴壁的模型。

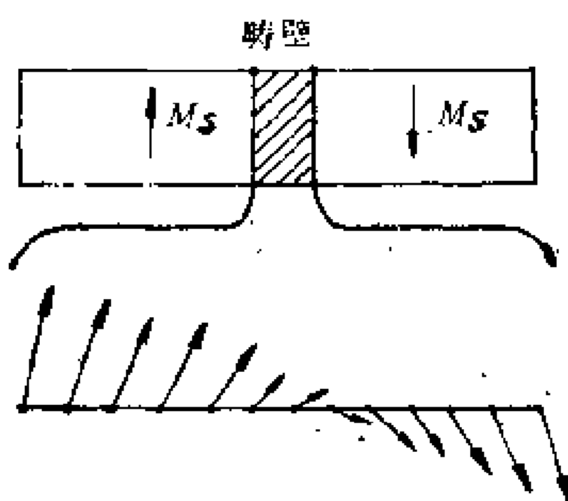


图9.8 畴壁的模型

畴壁的存在对铁磁体的磁化过程起着重要的作用，磁化过程是通过畴壁的移动和磁畴的转动来实现的。在磁场作用下，自发磁化方向与外场相同或接近的磁畴通过畴壁的移动逐渐扩大（图 9.9）。当外场比较弱时这种移动过程是可逆的，去掉磁场后可以恢复原来的状态，在中等场强时，畴壁

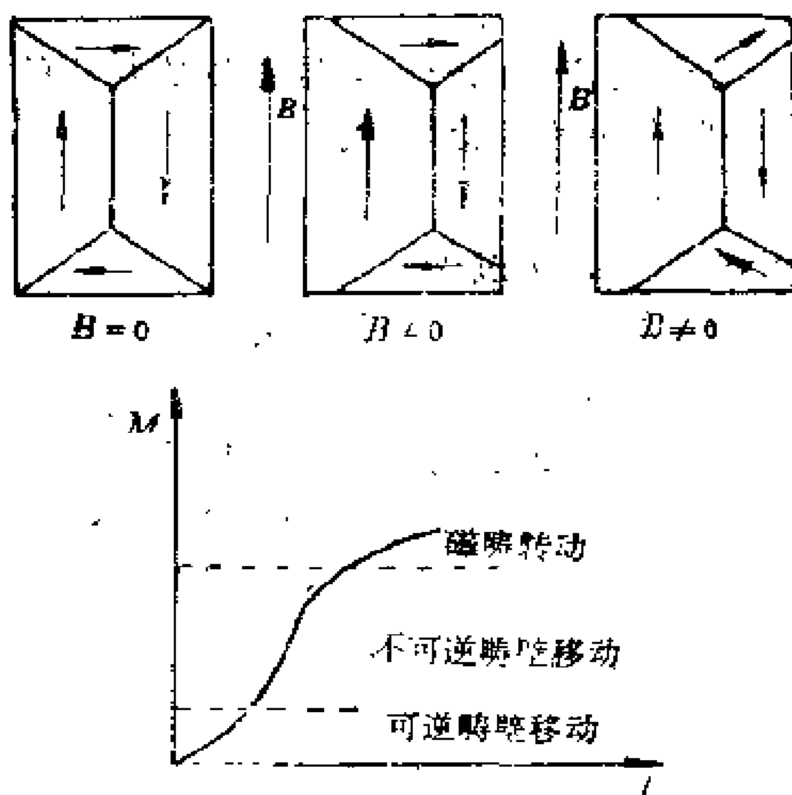


图9.9 磁化过程示意图

获得足够的能量以克服杂质、缺陷的阻碍而越过它们，但去掉外场后却不能恢复原来状态，这种畴壁位移是不可逆的。如果磁场很强，那就可以发生整个磁畴转向外场方向的转动过程，最后达到磁化饱和。由于包含了不可逆过程，铁磁体的磁化强度与磁场的关系表现出磁滞回线的形式。

9.7 交换作用

外斯理论虽然在说明铁磁物质的磁化性质上是很成功的，但没有从微观的角度说明铁磁性是如何产生的，这一直是固体理论的重大研究课题之一。关键是要弄清晶体中局域磁矩的来源以及通过什么样的相互作用使它们出现有序排列。这是一个比较复杂的问题，至今未完全解决，下面仅介绍主要的理论模型。

（一）海森堡模型

1928年海森堡提出第一个铁磁性的微观模型，认为过渡金属中3d电子是局域的，束缚在单个原子上，其自旋磁矩的有序排列是由于d电子间的交换作用。为了解这种交换作用的性质，我们考虑一个最简单的例子－氢分子。它含有两个氢

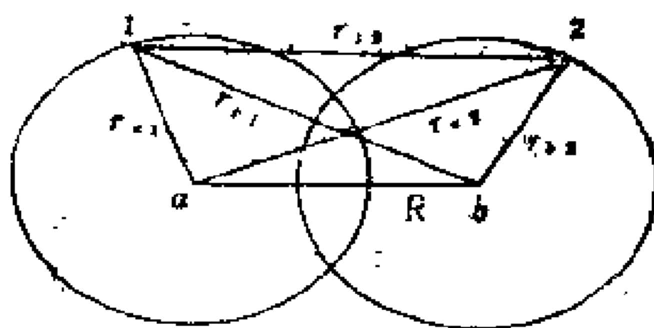


图9.10　氢分子中电子与核的相对位置

原子核a和b以及两个电子1和2，体系的哈密顿为

$$H = H_a(1) + H_b(2) + H_{12}(12) \tag{9.56}$$

其中 $$H_a(1) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{a1}} \tag{9.57}$$

$$H_b(2) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{b2}} \tag{9.58}$$

分别是 a，b 两个自由氢原子的哈密顿，而

$$H_{12}(12) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}\right) \tag{9.59}$$

是两个氢原子间的相互作用势。体系的波函数应是电子的轨道波函数和自旋波函数的反对称乘积。设 ϕ_a，ϕ_b 为氢原子 a和b的基态波函数，

$$H_a\ \phi_a = \varepsilon_0\phi_a,\ \ H_b\ \phi_b = \varepsilon_0\phi_b \tag{9.60}$$

ε_0为氢原子的基态能量。电子有两种自旋状态，自旋波函数分别用α，β表示，氢分子的波函数可以近似表示为

$$\Psi_s = c[\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)]\chi_s \tag{9.61}$$

$$\Psi_t = c[\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1)]\chi_t \tag{9.62}$$

c 为归化常数，χ_s和χ_t为体系的自旋波函数

$$\chi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\right] \tag{9.63}$$

$$\chi_t = \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta 2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\right] \end{cases} \tag{9.64}$$

在Ψ_s态中两个电子的自旋是反平行的，称为单重态，而在Ψ_t态中两个电子的自旋是平行的，称为三重态。这两种状态相

旋的能量分别是

$$E_S = \langle \Psi_S | H | \Psi_S \rangle = 2\varepsilon_0 + \frac{K + A}{1 + \Delta^2} \tag{9.65}$$

$$E_t = \langle \Psi_t | H | \Psi_t \rangle = 2\varepsilon_0 + \frac{K - A}{1 - \Delta^2} \tag{9.66}$$

其中
$$\Delta = \int \phi_a^* (1)\phi_b(1)d\tau \tag{9.67}$$

$$K = \int \phi_a^* (1)\phi_b^* (2)H_{12}\phi_a(1)\phi_b(2)\, d\tau_1 d\tau_2 \tag{9.68}$$

$$A = \int \phi_a^* (1)\phi_b^* (2)\, H_{12}\phi_a(2)\phi_b(1)d\tau_1 d\tau_2 \tag{9.69}$$

Δ称为重叠积分。K称为库仑和分，表示两个氢原子间的库仑作用能。A称为交换积分，是在ϕ_a和ϕ_b两波函数中交换电子坐标引起的，其中$\phi_a^*(1)\phi_a(2)$，$\phi_b^*(2)\phi_b(1)$不是普通意义下的电子分布。这一项的出现是由于要满足泡里原理，要求波函数是反对称的结果，在经典力学中没有与它相对应的项，它代表电子间库仑作用的量子效应，这种作用又称为交换作用。

从式（9.65）和（9.66）看出，$E_S \neq E_t$，体系的能量与自旋状态有关。为了判定哪一种状态能量更低，令

$$J = \frac{1}{2}(E_s - E_t) = \frac{A - \Delta^2 K}{1 - \Delta^4} \tag{9.70}$$

当$E_s > E_t$时，$J > 0$，自旋平行状态的能量更低；而当$E_t > E_s$时，$J < 0$，自旋反平行状态的能量更低。于是交换作用使电子的自旋趋向平行或反平行就可以通过J是否大于零

来判别。一般 $\Delta \ll 1$，为简单起见，略去 Δ^2 以上的项，取 $J = A$。我们将 E_s 和 E_t 统一表示为

$$E = 2\varepsilon_0 + K - \eta J \tag{9.71}$$

$\eta = \pm 1$。η 又可以通过电子的自旋算符 $\mathbf{S}_1$ 和 $\mathbf{S}_2$（以 $\hbar$ 为单位）来表示。因为

$$S^2 = (\boldsymbol{S}_1 + \boldsymbol{S}_2)^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 \tag{9.72}$$

所以

$$\eta = \langle \chi | \frac{1}{2} + 2\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 | \chi \rangle = \begin{cases} 1, & \chi = \chi_t \\ -1, & \chi = \chi_s \end{cases} \tag{9.73}$$

式（9.70）就变成

$$\begin{aligned} E &= 2\varepsilon_0 + K - J \langle \chi | \frac{1}{2} + 2\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 | \chi \rangle \\ &= E_0 - 2J \langle \chi | \boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 | \chi \rangle \end{aligned} \tag{9.74}$$

这样，可以引入一个与自旋有关的等效哈密顿

$$H_{ex} = -2J\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 \tag{9.75}$$

称为自旋哈密顿。它对体系波函数取平均就给出与自旋状态有关的那一部分能量。

推广至晶体，假如每原子只有一个局域的电子，则其自旋哈密顿为

$$H_{ex} = -\sum_{i \neq j}\sum J_{ij} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j \tag{9.76}$$

J_{ij} 为第 i 和第 j 个原子的 d 电子间的交换积分。当交换积分大于零时，自旋平行排列，出现铁磁性。这是海森堡最先得到的结论。

对于某一自旋$\boldsymbol{S}_i$，它与其他原子的交换作用为

$$H_{ex}^i = -\boldsymbol{S}_i \cdot \sum_{j(\neq i)} J_{ij} \boldsymbol{S}_j$$

$$= -g\mu_B \boldsymbol{S}_i \cdot \sum_{j(\neq i)} J_{ij} \frac{\boldsymbol{S}_j}{g\mu_B} \tag{9.77}$$

求和部分可看成是作用在磁矩$\mu_i = -g\mu_B \boldsymbol{S}_i$上的分子场。若$\boldsymbol{S}_j$用其平均值$\langle \boldsymbol{S}_j \rangle$代替，则

$$H_{ex}^i = -\mu_i \cdot \lambda \boldsymbol{M} \tag{9.78}$$

其中

$$\boldsymbol{M} = Ng\mu_B \langle \boldsymbol{S}_j \rangle \tag{9.79}$$

$$\lambda = \frac{1}{Ng^2\mu_B^2} \sum_{j(\neq i)} J_{ij} \tag{9.80}$$

λ是分子场系数。J_{ij}的大小依赖于原子间波函数的交叠程度，只考虑最近邻原子的作用时，上式近似写为

$$\lambda = \frac{ZJ}{Ng^2\mu_B^2} \tag{9.81}$$

Z是最近邻的原子数，J是最近邻原子间的交换积分。由式（9.55）得到居里点为

$$T_C = \frac{S(S+1)zJ}{3k_B} \tag{9.82}$$

T_C与J成正比，交换作用愈强居里点就愈高，这是很自然的结论。

根据海森堡模型，过渡元素的$3d$电子是局域的，所以每原子的磁矩应是玻尔磁子的整数倍，但实验结果却不是整数，Fe为$2.2\mu_B$，Co为$1.72\mu_B$，Ni为$0.54\mu_B$。1960年有人具体计算了Fe，Co，Ni的交换积分，结果J是负的，即使是正，其数值也太小不足以说明实验结果。因此过渡金属的铁

磁性不能简单地用电子的直接交换作用来说明。尽管如此，在唯象意义上的海森堡模型对磁性物质的描述却获得极大的成功。

（二）s-d 交换作用模型

1951年齐纳提出 s-d 交换作用模型来解释铁磁性，认为d电子是局域的，通过 s-d 交换作用使s电子的自旋发生均匀极化而导致d电子的自旋平行排列。这是一种以s电子为媒介的 d-d 电子的间接交换作用。所谓均匀极化是指具有正、负自旋的s电子的密度之差$\Delta\rho=\rho_+-\rho_-$在晶体中是均匀分布的。后来鲁德曼、基泰尔等人详细研究了 s-d 交换作用（现称为 RKKY 相互作用）。他们发现，由 s-d 交换作用所引起的S电子的自旋极化是不均匀的，围绕局域磁矩，$\Delta\rho$为

$$\Delta\rho \propto \frac{1}{R^3}\cos(2k_F R) \tag{9.83}$$

k_F为费密波矢，R为原子间距离。$\Delta\rho$随R的变化如图9.11所

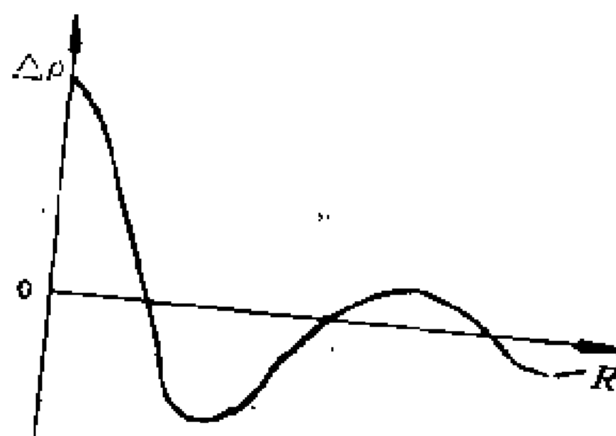


图9.11　s电子自旋极化的振荡

示，在空间中形成衰减振荡。对于一定的k_F，如果曲线的第

一个节点出现在比最近邻原子间距离更大的距离上，那么在最近邻原子上就出现正的极化，这两个局域磁矩趋向于平行。相反，如果第一节点出现在最近邻原子间距之内，那么在最近邻原子上出现负的极化，局域磁矩趋向于反平行。所以 s-d 交换作用可以导致局域磁矩的平行或反平行排列，关键是k_F的大小，而k_F又决定于 S 电子的密度 n。如果 n 大，出现第一个节点的 R 就小，不利于产生铁磁性。

这种模型适用于稀土金属，因为原子磁矩来自未满的$4f$壳层，原子间$4f$电子的波函数几乎没有交叠，$4f$电子是局域的，f-f 直接交换作用很弱，所以通过 s-f 交换作用而导致间接交换作用被认为是稀土金属的铁磁性和反铁磁性的主要原因。但对于过渡金属，这种模型不适用，因为 d 电子不完全是局域的，而且 Fe，Co，Ni 中的S电子密度太大不能通过 s-d 交换作用产生铁磁性。

（三）巡游电子模型

在磁性理论的发展过程中，对 d 电子行为的认识上存在两种相反的观点；一种认为 d电子是局域的，只产生局域磁矩；另一种观点认为 d电子是非局域的，它的波函数扩展于整个晶格，是一种巡游电子。根据后一观点，应考虑过渡金属的能带结构，d 带与 s 带互相重叠，由于 d 电子的交换作用，自旋取向不同的 d电子有不同的能量，d 带分裂成两个子带，如图9.12所示，电子在两个 d带中填充的数目不同，出现自发磁化。当电子从 $3d_-$子带进入 $3d_+$子带时，获得交换能为

$$\frac{1}{2}\boldsymbol{M}\cdot(\lambda\boldsymbol{M})=\frac{1}{2}\lambda M^2 \qquad (9.84)$$

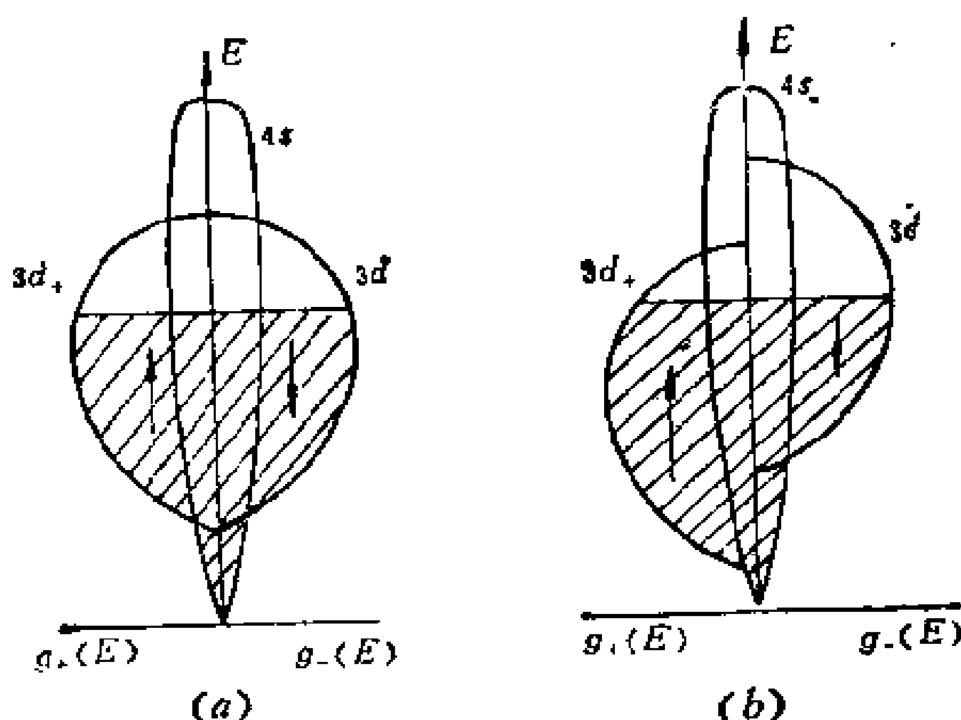


图9.12 3*d*和4*s*带

(a) 不考虑交换作用的情形 (b) 交换作用使3d带分裂为两个子带

λ 为分子场系数，$M=(n_+-n_-)\mu_B$ 为磁化强度，n_+，n_-分别是两个子带的电子数密度。如果有n个电子从$3d_-$子带进入$3d_+$子带，则由于自旋反向所降低的能量为$2n\lambda\mu_B^2$。同时，电子从$3d_-$子带进入$3d_+$子带引起动能的增加约为

$$\Delta E \approx \frac{2n}{g(\varepsilon_F)} \tag{9.85}$$

$g(\varepsilon_F)$ 是在费密能级处的状态密度，因此，产生铁磁性的条件是

$$2\lambda\mu_B^2 > \frac{2}{g(\varepsilon_F)} \tag{9.86}$$

可见，交换作用愈强同时$g(\varepsilon_F)$愈大就愈有利于铁磁性的出现。

从图9.12看出，磁化强度的大小决定于两个 $3d$ 子带的相对位移，或者更确切地说是决定于交换作用的强度以及能带的形状。这样得到的平均原子磁矩一般不会是玻尔磁子的整倍数。这是对巡游电子模型的有力支持。d 电子到底是局域电子还是巡游电子？根据已有的实验结果，例如原子磁矩的非整数性，Fe，Co，Ni 的低温电子比热比单纯由 s 电子所贡献的大，对Fe的费密面分折发现有 d 电子的贡献等，说明至少有部分 d 电子是巡游电子。因为要求 $g(\varepsilon_F)$ 比较大，意味着 d 能带比较窄，必须考虑电子的关联。目前，在窄的 d 能带中考虑电子的关联作用统一处理 d 电子的局域性和巡游性已取得很大进展。

9.8 超交换作用

上述交换作用模型只适用于金属，为了说明非金属中的反铁磁性和亚铁磁性，克拉默斯（1934）和安德逊（1950）等人先后提出并发展了超交换作用模型。

（一）超交换模型作用

过渡金属氧化物 MnO 是典型的反铁磁性物质，它的磁有序结构已在图 9.5 中给出。其特点是在氧离子的上、下、左右以及前后两个Mn离子的磁矩反平行。当 Mn^{++}—O^{--}—Mn^{++}之间的夹角为180°时，磁矩是反平行的，而当 M^{++}—O—Mn^{++}之间的夹角为90°时，磁矩既有反平行的也有平行的没有一定的规律。对于其他反铁性过度金展氧化物也有类似的结果。为了解释反平行磁矩的出现，克拉默斯曾提出一个简单的模型，设想一个氧离子和它的两个近邻 Mn^{++} 离子

的电子状态是正常离子态Mn^{++}-O^{--}-Mn^{++}和激发态 Mn^{+}—O^{--}— Mn^{++} 与Mn^{++}— O^{--}—Mn^{+}的组合。由于洪德规则，离开O^{--}跃迁到Mn^{++}上去的电子，其自旋与Mn^{++}上 d 电子的自旋应是反向的。失去一个电子的 O^{-} 成为自旋不为零的磁性离子，剩下一个不成对的$2p$电子与另一个Mn^{++}离子的 d 电子的交换作用必将影响两个 Mn^{++} 离子的自旋相对取向，这样形成的交换作用称为超交换作用。一般 p 与 d 电子间的交换积分J_{pd}是负的，所以两个Mn^{++}离子的磁矩反平行。由此可得出结论，凡是阳离子 $3d$ 壳层达到或超过半满时，通过超交换作用导致阳离子的磁矩反平行取向，如果阳

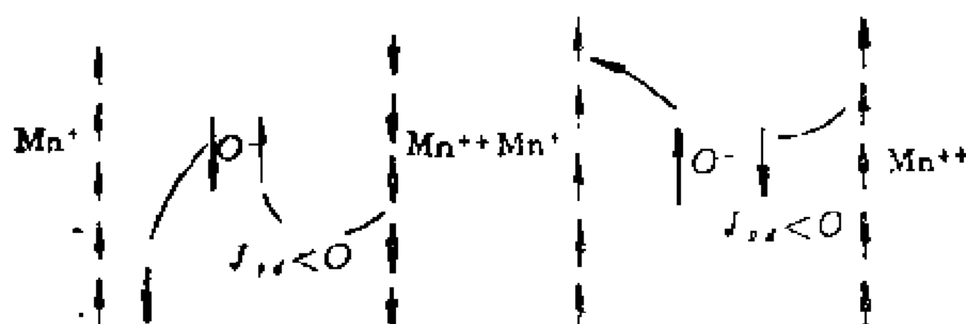


图9.13　超交换作用

(a) 3d电子达到或超过半满　　(b) 3d电子不到半满

离子$3d$壳层未达到半满，则可能导致阳离子磁矩平行取向。这些结论与观察到的 MnO，NiO，CoO，FeO 等的反铁磁性以及CrO_2，CrTe的铁磁性一致。

这种超交换作用有明显的方向性，它是通过O^{--}的一对p电子而形成的，p电子云的空间分布是哑铃形的，故Mn—O—Mn之间的夹角 $\phi=180°$时p电子与d电子的波函数交叠最大，交换作用最强，而$\phi=90°$时交换作用最弱，这就可以说明在MnO 中 $\phi=90°$时磁矩取向缺乏一定规律的实验结果。

（二）亚铁磁性

利用超交换作用模型同样可以说明铁氧体的亚铁磁性。目前有应用价值的铁氧体有三种晶体结构类型：尖晶石型，磁铅石型，石榴石型。下面仅以尖晶石型铁氧体为例加以说明。

所谓尖晶石，其典型的化学式为 $MgAl_2O_4$，其晶体结构属于六方晶系，每一晶胞共含有八个分子式，共有八个 Mg^{++}，16个Al^{3+}，32个O^{--}，O^{--} 形成面心立方格子，Mg^{++}和Al^{3+}处在氧的间隙中。氧的面心立方格子内有两种间隙：四面体间隙（称为A位），八面体间隙（称为B位）。Mg^{++}处在A位，Al^{3+}处在B位，一个晶胞内共有 64 个A位和32个B位，所以不是所有间隙位置都被金属离子占据。图9.14画出晶胞体积的2/8内各离子的位置，图中A代表Mg^{++}

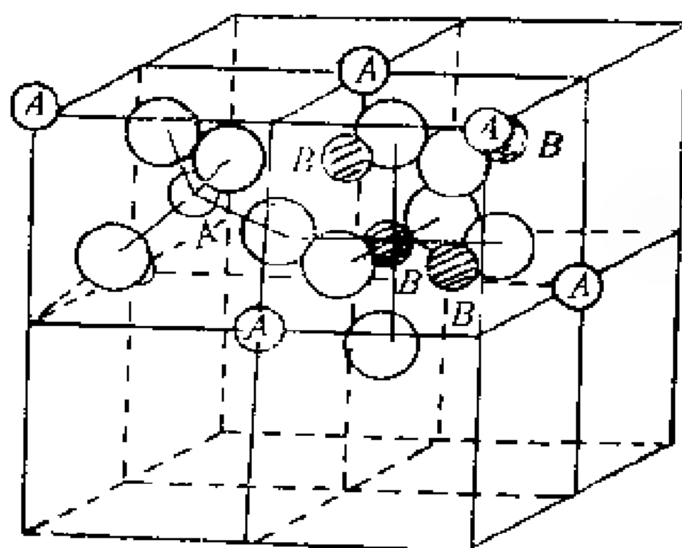


图9.14　尖晶石结构

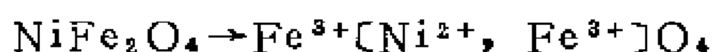
B代表Al^{3+}，大园代表O^{--}。尖晶石有正、反两种类型，上面所讲的是正型。在反型结构中，A位被三价离子占据，B

位则由二价离子和另一半三价离子占据。

尖晶石型铁氧体的一般化学式为MFe_2O_4，M表示Mn，Co，Ni，Fe，Mg，Zn…等二价金属离子。大部分铁氧体属于反尖晶石结构，例如：



$$Fe_3O_4 \rightarrow Fe^{3+}[Fe^{2+},\ Fe^{3+}]O_4$$



$$NiFe_2O_4 \rightarrow Fe^{3+}[Ni^{2+},\ Fe^{3+}]O_4$$

写在分子式前面的离子是处在A位，在方括号内的离子处于B位。每个金属离子均被O^{--}离子包围，所以金属离子可以通过超交换作用使磁矩平行取向，共有三种作用：A-O-A，B-O-B，A-O-B，它们都要求磁矩反平行，但A-O-B最强起主导作用，所以处在A位和B位的离子磁矩互相反平行，而A位和B位的离子磁矩则只能平行排列。结果A位和B位的离子各自形成一个子晶格，互相穿插互为近邻，在每个子晶格中磁矩平行排列，而子晶格间则互相反平行。由于A，B两个子晶格的总的磁矩不相等，所以出现亚铁磁性，它是未抵消的反铁磁性。

根据这种模型很容易算出每一个分子式的磁矩，例如，$MnFe_2O_4$，是反尖晶石结构，



$$Fe^{3+}[Mn^{2+},\ Fe^{3+}]O_4$$

Mn^{2+} ($3d^5$) 和Fe^{3+} ($3d^5$) 都含有5个$3d$电子，其自旋磁矩都是$5\mu_B$。在B位内有Mn^{2+}和Fe^{3+}，其总磁矩为$10\mu_B$，A位内只有Fe^{3+}，磁矩为$5\mu_B$，两者之差为$5\mu_B$。这就是每一分子的磁矩，与实验值是符合的。至于正尖晶石型铁氧体，例如，$ZnFe_2O_4$，因处在A位的Zn^{2+}没有磁矩，这时处在B位的Fe^{3+}由于超交换作用要求磁矩反平行排列，总的

磁矩为零，是反铁磁性的。这一结论亦为实验所论实。

9.9 自 旋 波

铁磁物质在绝对零度下所有自旋磁矩完全平行排列，当温度增加时体系会逐渐被热扰动所激发出现偏离原来的有序排列状态。例如在某个格点上出现自旋反向状态时，由于相邻原子的交换作用，这种反向自旋将以波动的形式在晶格中传播，这种波称为自旋波。

为了简单起见，我们考虑由N个原子组成的一维晶格，原子间距为a，每原子只有一个未成对的电子，体系的自旋哈密顿为

$$H_{ex} = -2\sum_{i<j} J_{ij}\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j \tag{9.87}$$

体系的基态是N个自旋平行的状态，其自旋波函数为

$$\Psi_0 = \alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_N \tag{9.88}$$

只考虑最近邻原子间的交换作用时，

$$H_{ex}\Psi_0 = E_0\Psi_0 = -\frac{1}{2}NJ\Psi_0 \tag{9.89}$$

E_0 为基态的交换能，J为交换积分。计算中用到以下关系式：

$$\begin{aligned} S_x\alpha &= \frac{1}{2}\beta & S_x\beta &= \frac{1}{2}\alpha \\ S_y\alpha &= \frac{i}{2}\beta & S_y\beta &= -\frac{i}{2}\alpha \\ S_z\alpha &= \frac{1}{2}\alpha & S_z\beta &= -\frac{1}{2}\beta \end{aligned} \tag{9.90}$$

如果在第 n 个原子上出现反向自旋，则波函数为

$$\Psi_n = \alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_{n-1}\beta_n\alpha_{n+1}\cdots\alpha_N \tag{9.91}$$

由于交换作用，这种反向自旋状态不是固定的，可以转移到邻近的原子上。因为每个原子都是等价的，所以在任一原子上出现反向自旋的几率应当相等，体系的波函数应是 Ψ_n 的线性组合

$$\Psi = \sum_n C_n\Psi_n \tag{9.92}$$

其相应的能量由下式决定，

$$\sum_n C_n H_{ex}\Psi_n = E\sum_n C_n\Psi_n \tag{9.93}$$

很容易证明

$$H_{ex}\Psi_n = -\frac{1}{2}J\left[(N-4)\Psi_n + 2\Psi_{n-1} + 2\Psi_{n+1}\right] \tag{9.94}$$

代入式（9.93）就得到C_n所满足的方程

$$\left[E + \frac{1}{2}J(N-4)\right]C_n + J(C_{n-1} + C_{n+1}) = 0 \tag{9.95}$$

设C_n的解为

$$C_n = \frac{1}{\sqrt{N}}e^{ikna} \tag{9.96}$$

波矢 k 可用周期性边界条件确定

$$k = \frac{2\pi l}{Na},\quad l = 0,\ 1,\ \cdots N-1 \tag{9.97}$$

将C_n代入式（9.95）便得出

$$E = E_0 + 2J(1-\cos ka) \tag{9.98}$$

波函数 Ψ现在为

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_n \Psi_n e^{ikna}$$

它表示自旋反向的状态以平面波的形式在晶体中传播，故称为自旋波．根据式（9.98），波矢为 k 的自旋波的能量为

$$E_k = 2J\ (1-\cos ka) \tag{9.99}$$

它表示激发一个反向自旋时体系能量的增加

从上面的结果看出，自旋波实质上是存在交换作用的自旋体系的一种集体激发，和晶格振动的格波类似．当反向自旋的数目比较少时，可以认为自旋波的传播是互相独立的，体系激发态的能量就等于个别自旋波能量之和，

$$E = \sum_k n_k E_k \tag{9.100}$$

n_k为波矢为 k 的自旋波的数目，$n_k = 0$，1，2…．可以证明，达到平衡时平均自旋波数目为

$$\overline{n}_k = \frac{1}{e^{E_k/k_BT} - 1} \tag{9.101}$$

自旋波具有类似于玻色子的性质，又称为磁振子，类似于晶格振动中的声子．利用这些结果，可以证明在低温下铁磁体的自发磁化强度与 $T^{3/2}$成正比，这是著名的布洛赫 $T^{3/2}$定律．

9.10 磁 共 振

原子磁矩μ与相关的角动量J的关系为

$$\mu = -\frac{ge}{2m}J = -\gamma J \tag{9.102}$$

系数γ称为旋磁比。在磁场作用下，磁矩的运动方程为

$$\frac{d\mu}{dt} = -\gamma\mu \times B \tag{9.103}$$

μ绕磁场作拉莫进动，频率为$\omega_0 = \gamma B$，进动的方向是右旋的，如图9.15所示。如果在垂直于B的平面内再加上交变磁

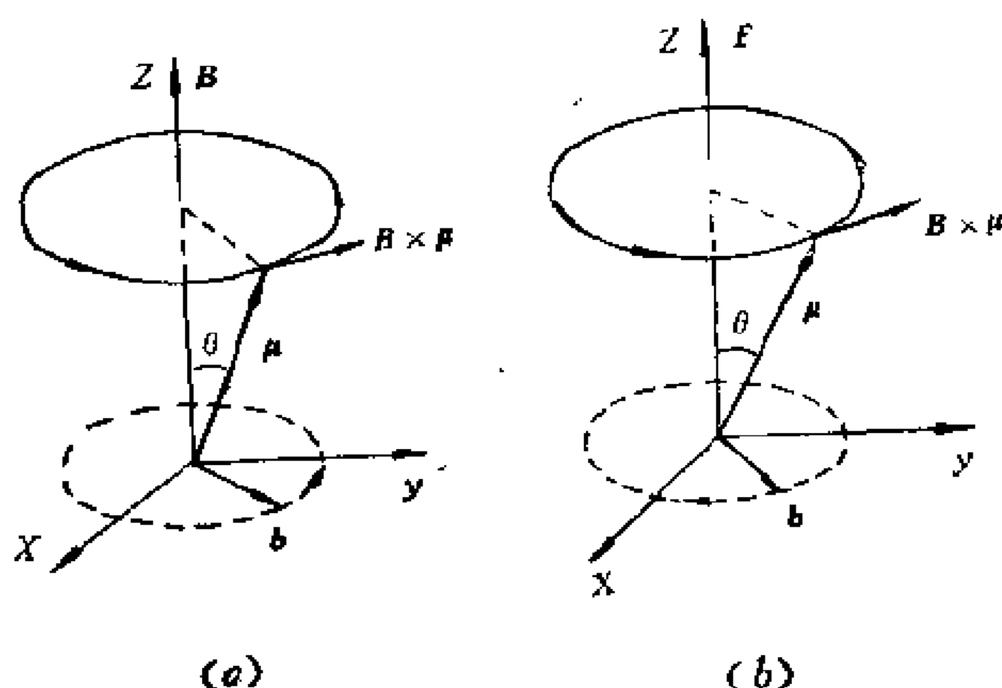


图9.15 磁矩的进动

场b，那么b对μ的作用依赖于b的频率及偏振状态。当b的转动方向与μ的进动方向一致时（正园偏振，图9.15a），若b的频率ω与进动频率ω_0相同，则b对μ的作用每时每刻都

相同，可以改变$\boldsymbol{B}$与μ之间的夹角θ，引起最大的能量吸收，称为共振吸收。若$\omega \neq \omega_0$，则b和μ有各种可能的相对位置，平均来说对μ的进动没有影响，当b的转动方向与μ的进动方向相反时（负圆偏振，图9.15b），则无论ω和ω_0是否相等，两者总是不协调，不会发生明显的作用。

（一）电子自旋共振

在顺磁性物质中如果磁矩来自不成对的电子自旋，则可在微波波段内观察到共振吸收，称为电子自旋共振。在实际问题中不是以单个磁矩而是用磁化强度$\boldsymbol{M}$来研究共振现象的，按照式（9.103），$\boldsymbol{M}$满足的运动方程为

$$\frac{d\boldsymbol{M}}{dt} = -\gamma \boldsymbol{M} \times \boldsymbol{B}_e \tag{9.104}$$

其中

$$\begin{aligned} \boldsymbol{B}_e &= \boldsymbol{B} + \boldsymbol{b} \\ &= b_x \hat{x} + b_y \hat{y} + B\hat{z} \end{aligned} \tag{9.105}$$

$\hat{x}$，$\hat{y}$，$\hat{z}$为x，y，z轴的单位矢量。为了方便，把$\boldsymbol{M}$写为

$$\boldsymbol{M} = M_z\hat{z} + \boldsymbol{m} = m_x\hat{x} + m_y\hat{y} + M_z\hat{z} \tag{9.106}$$

M_z为磁化强度的纵向分量，m_x，m_y为横向分量。因为交变磁场比静磁场小得多，$b \ll B$，所以，$M_z \gg m$。略去式（9.104）中含有两个小量m和b的乘积，近似有

$$\frac{dM_z}{dt} \approx 0 \tag{9.107}$$

而从式（9.104）得出

$$m_x = \frac{\gamma M_z}{\omega_0^2 - \omega^2}\left(\omega_0 b_x + i\omega b_y\right)$$
$$m_y = \frac{\gamma M_z}{\omega_0^2 - \omega^2}\left(-i\omega b_x + \omega_0 b_y\right) \tag{9.108}$$

对于正圆偏振的交变磁场，$b_y = -ib_x$，代入上式就得出磁化率为

$$\chi = \frac{\mu_0 \gamma M_z}{\omega_0^2 - \omega^2} \tag{9.109}$$

当 $\omega = \omega_0$ 时，$\chi \to \infty$。这是由于没有考虑磁矩在进动过程中所受到阻尼作用所致。

磁矩所受到的阻尼来自复杂的自旋-自旋，自旋—晶格的相互作用。为了反映这种阻尼作用，布洛赫将式(9.104)写为

$$\frac{dm_{x,y}}{dt} = -\gamma(\boldsymbol{M} \times \boldsymbol{B}_e)_{x,y} - \frac{m_{x,y}}{\tau_2} \tag{9.110}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma(\boldsymbol{M} \times \boldsymbol{B}_e)_z - \frac{M_z - M_0}{\tau_1} \tag{9.111}$$

τ_1，τ_2 分别称为纵向和横向弛豫时间。上式又称为布洛赫方程。当体系受静磁场 $\boldsymbol{B}$ 的作用时，原来混乱取向的 M_z 并不能立即趋向体系达到平衡时的磁化强度 M_0。从式（9.111）可得出，纵向磁化强度 M_z 的变化为

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{\tau_1} \tag{9.112}$$

由此解出

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-t/\tau_1}) \tag{9.113}$$

可见 τ_1 是反映 M_z 趋向 M_0 的弛豫过程的快慢。在此过程中，通

过自旋晶格的相互作用转移能量，使体系的自旋处于更加有序的状态．τ_1又称为自旋—晶格弛豫时间．同样，τ_2反映横向磁矩的弛豫过程的快慢．这种过程主要通过磁矩之间磁的相互作用来实现，τ_2又称为自旋—自旋弛豫时间．

从布洛赫方程可以求出复数磁化率，

$$\chi = \chi' + i\chi'' \tag{9.114}$$

其中

$$\chi'(\omega) = \frac{\gamma\mu_0 M_0(\omega_0 - \omega)\tau_2^2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2\tau_2^2 + \tau_1\tau_2(\gamma b)^2} \tag{9.115}$$

$$\chi''(\omega) = \frac{\gamma\mu_0 M_0\tau_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2\tau_2^2 + \tau_1\tau_2(\gamma b)^2} \tag{9.116}$$

$\chi'(\omega)$和$\chi''(\omega)$随频率ω的变化如图9.16所示，当$\omega = \omega_0$时，

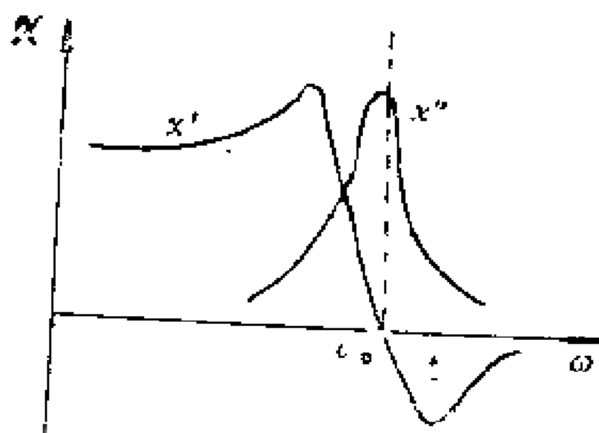


图9.16　χ′和χ″随ω的变化

出现共振吸收．通过χ'和χ''的测量可以得到τ_1，τ_2和ω_0，从ω_0可以确定g因子．一般地说，电子在晶格环境中所受到的各种相互作用都在不同程度上对共振吸收产生影响，通过自旋共振可以了解到有关的信息．

（二）核磁共振

核磁矩与角动量的关系为

$$\mu_n = g_n \frac{e}{2M} I \qquad (9.117)$$

M为质子的质量，g_n是核的 g因子。在磁场作用下，核磁矩绕外场的进动频率为

$$\omega_0 = \frac{g_n e}{2M} B \qquad (9.118)$$

ω_0 一般在短波无线电频率范围内。这种共振称为核磁共振。与电子顺磁共振类似，核磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 也满足布洛赫方程，τ_1和τ_2为核的弛豫时间。由共振条件 $\omega=\omega_0$可以确定核 g 因子，通过共振吸收谱线的结构、线宽等结果的分析可以研究核与周围环境的各种相互作用。目前，顺磁共振与核磁共振在固体物理、化学以及生物等各种领域中得到广泛的应用。

习　　题

9.1 根据洪德规则计算 Cr^{2+}，Mn^{3+}，Fe^{2+}，Eu^{3+} 离子的基态有效玻尔磁子数.

9.2 一些有机分子具有三重激发态（$s=1$），它比单重态（$s=0$）的能量高出 $k_B\Delta$，（a）求出在磁场中平均磁矩 $\langle\mu\rangle$ 的表达式，（b）证明当$T\gg\Delta$时，磁化率几乎与Δ无关。

9.3 设反铁磁体可以分为两个磁子晶格A和 B，在子晶格内的有效场分别为

$$\boldsymbol{B}_A = \boldsymbol{B} - \alpha \boldsymbol{M}_B - \beta \boldsymbol{M}_A$$

$$\boldsymbol{B}_B = \boldsymbol{B} - \alpha \boldsymbol{M}_A - \beta \boldsymbol{M}_B$$

$\boldsymbol{B}$为外磁场，$\boldsymbol{M}_A$，$\boldsymbol{M}_B$分别为A，B两个子晶格的磁化强度，α，β为分子场系数。试证明

（1）当$T>T_N$时，磁化率为

$$\chi = \frac{\mu_0 C}{T+\theta}$$

（2）θ和T_N的关系为

$$\frac{\theta}{T_N} = \frac{\alpha+\beta}{\alpha-\beta}$$

9.4 试导出公式（9.115）和（9.116）。

第十章 超导电性

超导电现象自从被发现以来作为物理学中一个非常有趣而且重要的问题受到人们的重视，最近30年来有关超导电性的本质及其应用的研究获得许多重大成果。本章仅对超导电性的基本特性及其物理图象作初步介绍。

10.1 超导体的基本电磁学性质

（一）零电阻现象

1911年荷兰物理学家昂尼斯研究金属在低温下的电阻时发现，纯汞的电阻在 4.2K 时急剧地下降，当低于这一温度时汞便完全不显示电阻了，实验结果如图10.1所示。还发现这种现象是可逆的，温度上升反回到原来的状态。昂尼斯当时

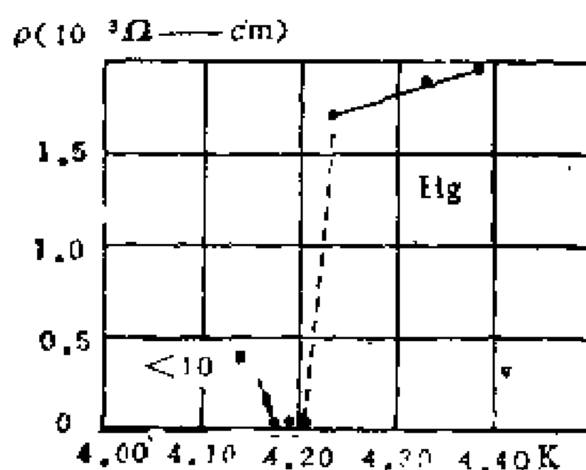


图10.1 Hg在低温下的电阻

正确地认识到电阻消失使金属进入一个新的状态，称为超导态。失去电阻的温度称为超导转变温度或临界温度，用 T_c 表示，温度在 T_c 以上则称为正常态。

当然，电阻的测量总是受到测量仪器灵敏度的限制，所谓电阻为零不是绝对的。有人将超导金属做成闭合环並在环内激励起电流，然后观察电流持续的时间，发现电流的衰减是非常之缓慢的，甚至保持两年也观察不到明显的衰减。由此推算超导金属的电阻率一般小于$10^{-26}\Omega\cdot cm$，因此可以认为超导金属的电阻为零。

具有超导电性的元素不多，只有二十几种，但具有超导电性的合金与化合物目前已发现有近千种。在表10.1中我们列出已知的超导元素和几种 T_c 较高的超导合金与化合物。在金属元素中Nb是转变温度最高的，$T_c = 9.3K$，目前转变温度最高的是Nb_3Ge，$T_c \approx 23K$。

表10.1 超导元素及化合物的转变温度

元 素	T_c(K)	元 素	T_c(K)	化合物	T_c(K)
Al	1.2	Ta	4.5	MoN	12.0
Cd	0.5	Tc	8.2	V_3Ga	16.5
Ga	1.1	Tl	2.4	Nb_3Au	11.5
In	3.4	Th	1.4	Nb_3Al	17.5
La(α)	4.8	Sn	3.7	Nb_3Sn	18.1
Pb	7.2	Ti	0.4	Nb_3Ge	23.2
Hg(α)	4.2	W	0.01		
Mo	0.9	U(α)	0.6		
Nb	9.3	U(β)	1.8		
Os	0.7	V	5.3		
Rh	1.7	Zn	0.9		
Ru	0.5	Zr	0.8		

（二）迈斯纳效应

1933年两位德国物理学家迈斯纳和奥森菲尔德发现，处于超导态的金属不允许有磁通密度的存在，即使有外磁场作用，当金属冷却到 T_c 以下时，在超导态的金属体内总有

$$\boldsymbol{B}=\mu_0(\boldsymbol{H}+\boldsymbol{M})=0 \tag{10.1}$$

这种效应称为迈斯纳效应。因为这时有

$$\chi=\frac{M}{H}=-1 \tag{10.2}$$

所以这种性质又称为完全的抗磁性。

最初认为，如果把超导看成是电阻为零的理想导体，则在理想导体内电场$\boldsymbol{E}=0$。根据麦克斯韦方程$\dot{\boldsymbol{B}}=-\nabla\times\boldsymbol{E}$，得出$\dot{\boldsymbol{B}}=0$，即$\boldsymbol{B}$不随时间改变，$\boldsymbol{B}$的值由初始条件决定。因此，当金属在磁场的作用下转变到电阻为零的状态后，体内应继续保持$\boldsymbol{B}\neq0$。但实验发现超导体内总有$\boldsymbol{B}=0$，这表明超导体不是普通意义下的理想导体，零电阻和完全抗磁性是超导体的两个互相独立的性质。

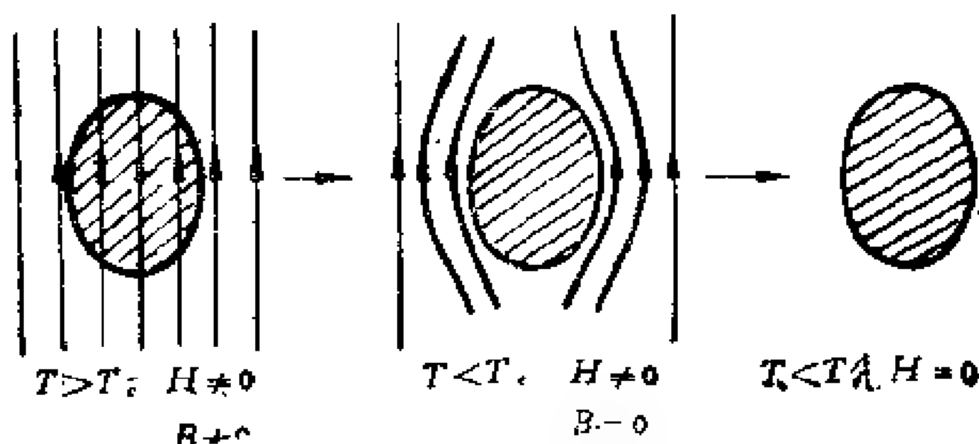


图10.2　迈斯纳效应

（三）存在临界磁场

实验发现，磁场可以破坏超导电性，当磁场强度超过某个临界值H_C就从超导态转变为正常态。临界场H_C的数值大小依赖于材料而且还与温度有关，有以下经验规律

$$H_C(T)=H_0\left[1-\left(\frac{T}{T_C}\right)^2\right] \tag{10.3}$$

当$T=0$ K时，$H_C=H_0$，$T=T_C$时，$H_C(T_C)=0$。H_C随T的变化如图10.3所示，图中用字母S表示超导态，N表示

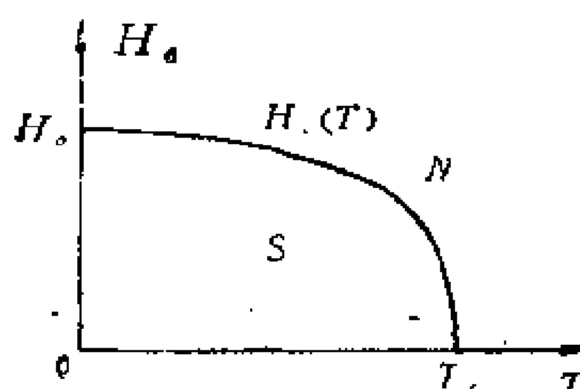


图10.3　$H_C \sim T$曲线

正常态。表10.2列出几种超导元素的临界磁场值。

表10.2　几种超导元素的临界磁场

元　　素	H_c (Gs)	元　　素	H_c (Gs)
Al	99	Pb	803
Cd	30	Ta	830
Ga	51	Sn	306
In	276	W	1.2
Ir	16	Zn	53

由于磁场的破坏作用，限制了超导导线所能传输的电流。如果电流所产生的磁场超过 H_C，超导电性便被破坏，这使得在发现超导现象的早期试图利用超导材料来绕制磁体没有取得有价值的成果，因为当时已知的超导材料的临界磁场太低。

10.2 超导态的热力学性质

超导态是热力学的平衡态，它的存在依赖于温度和磁场，要求$T<T_C$，$H<H_C(T)$。$H_C(T)$曲线可以看成是正常态与超导态转变的相图，曲线的下方是超导态，上方是正常态，在曲线上两相共存。

（一）自由能

令$g_s(H, T)$和$g_N(H, T)$分别表示超导态和正常态的吉布斯自由能密度。如果不加磁场，则当$T<T_C$时超导态比正常态更稳定，即

$$g_s(0, T)<g_N(0, T), \quad T<T_C \qquad (10.4)$$

当 $H\neq 0$且$H<H_C(T)$时，体系仍处在超导态，此时自由能密度为

$$g_s(H, T)=g_s(0, T)-\mu_0\int_0^H \boldsymbol{M}\cdot dH \qquad (10.5)$$

因为超导态具有完全的抗磁性，$\boldsymbol{M}=-H$，所以

$$g_s(H, T)=g_s(0, T)+\frac{1}{2}\mu_0 H^2 \qquad (10.6)$$

当磁场逐渐增大到 $H_C(T)$ 时，超导态要变成正常态，在相变

曲线上$H=H_C(T)$，超导态和正常态两相自由能应相等

$$g_N(H_C,\ T)=g_s(H_C,\ T)$$

$$=g_s(0,\ T)+\frac{1}{2}\mu H_C^2 \qquad (10.7)$$

在正常态下一般非铁磁性金属的磁化强度M很小，g_N近似与H无关，即

$$g_N(H,\ T)=g_N(0,\ T) \qquad (10.8)$$

于是，由式（10.7）和式（10.8）得到

$$g_s(0,\ T)=g_N(0,\ T)-\frac{1}{2}\mu_0 H_C^2 \qquad (10.9)$$

说明超导态的自由能比正常低$\frac{1}{2}\mu_0 H_C^2$，这一能量差称为超导态的凝聚能。当$H\neq 0$且$H<H_C$时，两相自由能之差可以表示为

$$g_N(H,T)-g_s(H,\ T)=\frac{1}{2}\mu_0(H_C^2-H^2)$$

$$(10.10)$$

（二）熵

单位体积的熵为

$$S=-\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{P\cdot H} \qquad (10.11)$$

将式（10.10）代入上式，得到正常态与超导态两相熵之差为

$$S_N - S_S = -\mu_0 H_C \frac{dH_C}{dT} \qquad (10.12)$$

因为H_C是随T的增加而减少的，所以$\frac{dH_C}{dT}$为负，$S_N > S_S$。表明超导态相对于正常态来说是一种更为有序的状态。

（三）相变的性质

当$T = T_C$时，由式（10.12）得，$S_N = S_S$，即有

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_N = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_s \qquad (10.13)$$

说明从超导态到正常态的相变不仅g连续而且g的一次导数也连续。这类相变称为二级相变，它有两个特点：（1）相变时没有潜热，（2）比热发生跃变。

第一个特点直接从潜热公式

$$L = T\Delta S = T(S_N - S_s) \qquad (10.14)$$

得出，因为$S_N = S_s$，所以$L = 0$。至于第二个特点，则根据比热的公式

$$C = T\frac{\partial S}{\partial T} \qquad (10.15)$$

並利用式（10.12）就得到

$$\Delta C = C_s - C_N$$
$$= \mu_0 T\left[\left(\frac{dH_C}{dT}\right)^2 + H_C\frac{d^2H_C}{dT^2}\right] \qquad (10.16)$$

当$T = T_C$时，$H_C = 0$，所以

$$\Delta C = \mu_0 T\left(\frac{dH_C}{dT}\right)^2 > 0 \qquad (10.17)$$

相变时比热是不连续的，如图10.4所示。

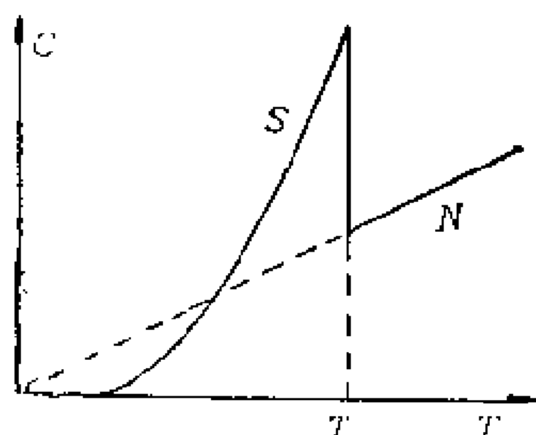


图10.4　超导体的电子比热与温度的关系

上面的讨论说明，在无磁场时，从超导态到正常态的相变是二级相变。但在有磁场作用时，相变可以在$T<T_c$的温度范围内发生，这时 $S_N>S_S$，$L>0$，有相变潜热，是一级相变。

（四）晶格比热和电子比热

正常金属的比热应包括晶格比热和电子比热两部分。金属从正常态转变为超导态时，晶体结构没有变化，所以晶格比热仍和正常态时一样，超导态和正常态比热之差主要来自电子比热的变化。相变时比热出现不连续跃变，在T_c附近 $C_S>C_N$。说明当金属冷却通过T_c时传导电子的熵比它仍处在正常态时更迅速随温度的降低而减少，超导态的传导电子必定出现额外的有序，其有序程度随温度的降低而增加。在此基础上曾提出超导体的二流体模型，认为在超导态中存在正常电子和超导电子所组成的流体。正常电子在电场作用下的运动是受阻的，而超导电子则不受阻力。当 $T=0$ K时所有正常

电子都变为超导电子，而当$T=T_c$时所有电子都变为正常电子。

正常电子的比热在低温下与温度的一次方成正比的，但实验发现超导电子的比热在很低的温度下按指数形式随温度变化，

$$C_{es}\approx e^{-\Delta/k_BT} \tag{10.18}$$

这种函数形式表明在超导电子的能谱中存在能隙，因为随温度的升高被激发越过能隙的电子数将随温度按指数形式变化。后来发展的超导微观理论恰好证实了这种能隙的存在。

10.3 超导体的电动力学

1935年伦敦兄弟两人提出了一个唯象的理论，统一概括了零电阻和迈斯纳效应，成功地解释了超导体的电磁学性质。

（一）伦敦方程

按照二流体模型，超导电子的运动不受阻力，在电场$\boldsymbol{E}$作用下其运动方程为

$$m\frac{d\boldsymbol{v}_s}{dt}=-e\boldsymbol{E} \tag{10.19}$$

如果单位体积中有n_s个超导电子以速度$\boldsymbol{v}_s$运动，则超导电流密度为

$$\boldsymbol{J}_s=-n_se\boldsymbol{v}_s \tag{10.20}$$

与式（10.19）结合便得到

$$\frac{d\boldsymbol{J}_s}{dt}=\frac{n_se^2}{m}\boldsymbol{E} \tag{10.21}$$

这个方程反映了零电阻的特性，但不能概括迈斯纳效应。因为将上式代入麦克斯韦方程

$$\nabla \times E = -\frac{dB}{dt} \tag{10.22}$$

就得出

$$\frac{d}{dt}\nabla \times J_s = -\frac{n_S e^2}{m}\frac{dB}{dt} \tag{10.23}$$

可见，B 的解依赖于初始条件，所以得不出在超导体内恒有 $B = 0$ 的结论。

为了反映迈斯纳效应，伦敦假定超导体满足方程

$$\nabla \times J_s = -\frac{n_s e^2}{m} B \tag{10.24}$$

实际上是从方程（10.23）的所有解中选择了满足上式的解来描述超导态。现在描述超导体的电动力学性质有二个基本方程，式（10.21）和式（10.24），称为伦敦方程。

（二）迈斯纳效应与穿透深度

将式（10.24）代入麦克斯韦方程

$$\nabla \times B = \mu_0 J_s \tag{10.25}$$

利用等式

$$\begin{aligned}\nabla \times \nabla \times B &= \nabla(\nabla \cdot B) - \nabla^2 B \\ &= -\nabla^2 B\end{aligned} \tag{10.26}$$

就得到超导体内B所满足的微分方程为

$$\nabla^2 B = \frac{1}{\lambda^2} B \tag{10.27}$$

其中

$$\lambda^2=\frac{m}{\mu_0 n_s e^2} \tag{10.28}$$

为了说明上式的意义，我们考虑一个简单的情形，假定超导体占满 $x>0$ 的空间，磁场沿y方向（见图 10.5），式（10.27）就简化为

$$\frac{\partial^2 B_y}{\partial x^2}=\frac{1}{\lambda^2}B_y \tag{10.29}$$

它的解为

$$B_y(x)=B_y(0)e^{-x/\lambda} \tag{10.30}$$

可见，超导体内磁通密度按指数方式非常迅速地衰减，在体内实际上为零，这就是迈斯纳效应。λ称为伦敦穿透深度，由式（10.28）可估计其数量级约为10^{-5}cm。

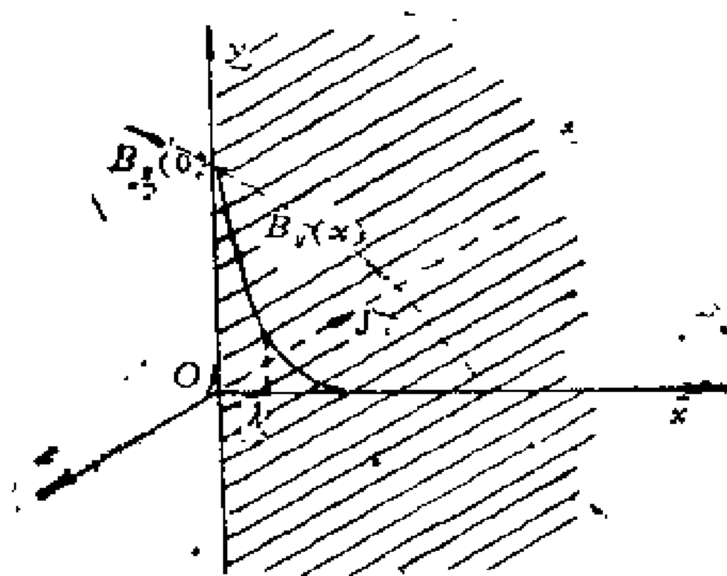


图10.5 磁场的穿透

将式（10.30）代入式（10.25），得出

$$\mu_0 J_{sz} = \frac{\partial B_y}{\partial x} = -\frac{1}{\lambda} B_y(0)\ e^{-x/\lambda} \qquad (10.31)$$

J_{sz}是在磁场作用在表面很薄的一层内沿负 z 方向产生的电流，它的作用是抵消沿 y 方向外磁场，造成超导体内$\boldsymbol{B}=0$。这个电流称为抗磁电流或屏蔽电流。

10.4 磁通量子化现象

伦敦最先指出超导电性是一种宏观量子现象。其基本思想是，认为所有超导电子都处在相同的状态，可以用同一个波函数Ψ来描述。这样，

$$\Psi^*(r)\Psi(r) = n_s \qquad (10.32)$$

$|\Psi|^2$ 不仅是发现电子的几率而且代表超导电子的宏观密度n_s。可以形式上把Ψ写为

$$\Psi(r) = n_s^{1/2}\, e^{i\theta} \qquad (10.33)$$

θ 是波函数Ψ的位相因子。n_s 和 θ 可以是位置和时间的函数，它们的变化决定了超导电子的运动。既然认为所有超导电子都处在同一状态上，所以描述它们的宏观运动的方程必定与在这个状态中的单个电子的运动方程一样。将 Ψ代入量子力学中的电流密度公式

$$J_s = \frac{i\hbar q}{2m}(\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi) - \frac{q^2}{m}\boldsymbol{A}\Psi^*\Psi \qquad (10.34)$$

得到

$$\boldsymbol{J}_s = \frac{n_s q\hbar}{m}\nabla\theta(r) - \frac{n_s q^2}{m}\boldsymbol{A} \qquad (10.35)$$

其中m，q 分别是超导电子的质量和电荷，$\boldsymbol{A}$为矢势，$\boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A}$。这是一个非常重要的结果，从它出发可以导出超导体的重要性质。

在式（10.35）两边取旋度，假定n_s与位置无关，注意到$\nabla\times\nabla\theta(\boldsymbol{r})=0$，便得到

$$\nabla\times\boldsymbol{J}_s=-\frac{n_s q^2}{m}\boldsymbol{B} \tag{10.36}$$

这就是伦敦方程，可以解释迈斯纳效应，说明这种现象实质上是一种宏观尺度下的量子效应。

由式（10.35）还可以预言一种非常有趣的现象。根据迈斯纳效应，超导体内B和J_s都是零，于是由式(10.35）得

$$\hbar\nabla\theta=q\boldsymbol{A} \tag{10.37}$$

考虑一个超导圆环，沿着圆环内的闭合路线作积分

$$\frac{q}{\hbar}\oint_C\boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{l}=\oint_C\nabla\theta\cdot d\boldsymbol{l}=\Delta\theta \tag{10.38}$$

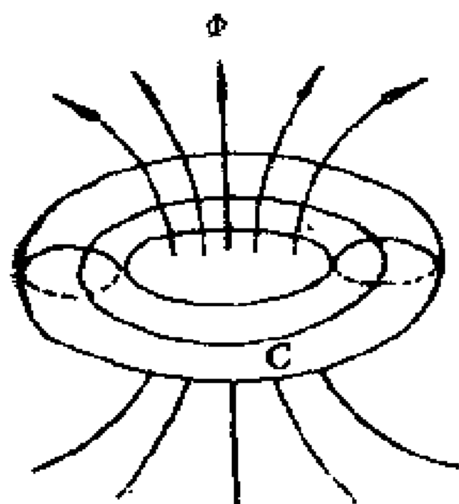


图10.6　超导环内的闭合路线C

现在的波函数Ψ是实验可测量的量，应是单值函数，所以沿

闭合路线一周，位相差$\Delta\theta$只能是2π的整数倍，$\Delta\theta=2\pi n$，n为整数。因此

$$2\pi n=\frac{q}{\hbar}\oint_c \boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{l}$$

$$=\frac{q}{\hbar}\int_c \nabla\times\boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{S}$$

$$=\frac{q}{\hbar}\int_c \boldsymbol{B}\cdot d\boldsymbol{S}$$

$$=\frac{q}{\hbar}\Phi \tag{10.39}$$

或写为

$$\Phi=\frac{2\pi\hbar}{q}n \tag{10.40}$$

Φ是穿过超导环的磁通，它等于$2\pi\hbar/q$的整数倍。说明穿过超导环的磁通是量子化的，称$2\pi\hbar/q$为伦敦磁通量子。

磁通量子化的预言在1961年被实验所证实，但所测出的磁通量子与理论值相差一倍。如果将电荷q改为$2e$，即

$$\Phi=\frac{\pi\hbar}{e}n \tag{10.41}$$

则理论与实验就完全符合。这说明超导电子不是普通意义下的电子，它带有两倍的电子电荷。现在已弄清，所谓超导电子实际上是电子对。

10.5 第二类超导体

超导体的磁化曲线有两种类型。一类只有一个临界磁场H_c，如图10.7a所示，大部分超导元素具有这种性质，这类

超导体称为第一体超导体。另一类有两个临界磁场，如图10.7b所示，当$H<H_{c1}$时同第一类一样，称为迈斯纳态；当$H_{c1}<H<H_{c2}$时，仍有零电阻但在超导体内$B\neq 0$，称为混合态；当$H>H_{c2}$时转变为正常态。这类超导体称为第二类超导体。H_{c1}称为下临界磁场，H_{c2}称为上临界磁场。大多数超导合金和化合物属于第二类。因为H_{c2}比较大，可以高达几十万高斯，所以在实用上特别重要。

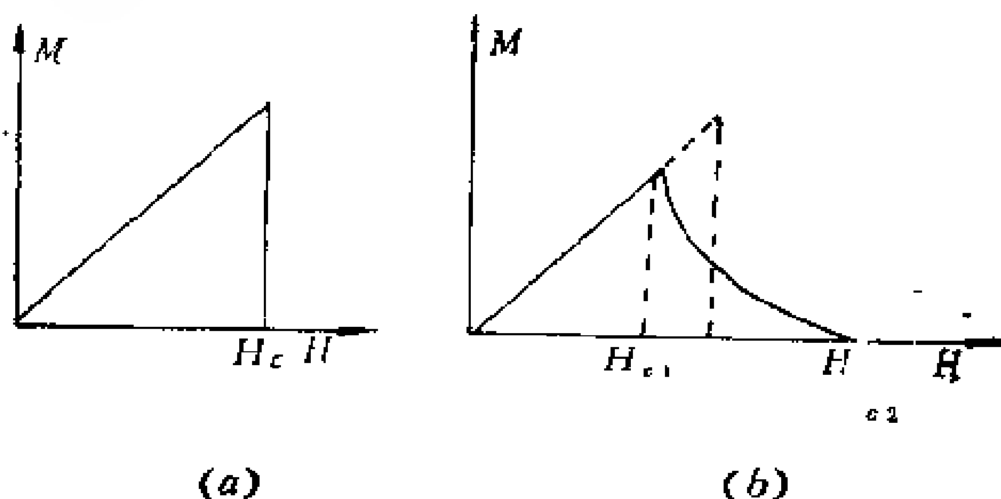


图10.7 超导体的磁化曲线

(a) 第一类超导体　　(b) 第二类超导体

(一) 金兹堡-朗道方程

1950年金兹堡和朗道提出，超导电子的行为可以由“有效波函数”Ψ来描述，$|\Psi|^2=n_s$。但Ψ不是直接由薛定谔方程来决定，而是把Ψ看成是有序参量，由吉布斯自由能的极小值来决定。

当磁场$H=0$时，在T_c附近，由于超导电子密度很小自由能密度可用$|\Psi|^2$展开

$$g_s(0)=g_N(0)+\alpha|\Psi|^2+\frac{\beta}{2}|\Psi|^4 \quad (10.42)$$

参数α，β由平衡条件

$$\frac{\partial g_s}{\partial|\Psi|^2}=\alpha+\beta|\Psi|^2=0 \tag{10.43}$$

决定，所以

$$\alpha=-\beta|\Psi_0|^2=-\beta n_s \tag{10.44}$$

平衡时有

$$g_s(0)=g_N(0)-\frac{\alpha^2}{2\beta} \tag{10.45}$$

与式（10.9）比较就得出

$$\beta=\frac{\mu_0 H_c^2}{|\Psi_0|^4} \tag{10.46}$$

当$H\neq 0$时，体系的自由能密度除了$g_s(0)$外还应加上有磁场时超导电子的动能密度以及磁场能量密度，即

$$g_s(H)=g_N(0)+\alpha|\Psi|^2+\frac{\beta}{2}|\Psi|^4$$

$$+\frac{1}{2m}|-i\hbar\nabla\Psi+q\boldsymbol{A}\Psi|^2+\frac{1}{2}\mu_0 H^2$$

$$\tag{10.47}$$

其中q为超导电子的电荷，$\boldsymbol{A}$为矢势。g_s是Ψ（或Ψ^*）和$\boldsymbol{A}$的函数。平衡时g_s满足条件

$$\frac{\delta g_s}{\delta\Psi}=0,\quad \frac{\delta g_s}{\delta\boldsymbol{A}}=0 \tag{10.48}$$

由此可得出以下两个方程

$$\frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla+q\boldsymbol{A})^2\Psi+\alpha\Psi+\beta|\Psi|^2\Psi=0$$

$$\tag{10.49}$$

$$J_s = \frac{i\hbar q}{2m}(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi) - \frac{q^2}{m}|\psi|^2 A$$

(10.50)

称为金兹堡-朗道第一方程和第二方程。若ψ是空间均匀的，则式（10.50）就简化为

$$J_s = -\frac{q^2}{m}|\psi|^2 A = -\frac{q^2 n_s}{m}A \tag{10.51}$$

两边取旋度就得到伦敦方程（10.24）。

（二）相干长度

方程（10.49）中含有非线性项，很难求解，为了简单，设超导体占满$x>0$的无限空间，$H = H(x)\hat{z}$，取$A = A(x)\hat{y}$，ψ只随x改变，式（10.49）简化为

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{q^2 A^2}{2m}\psi - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = 0$$

(10.52)

如果磁场很弱，A^2项可以略去，满足的方程为

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = \alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi \tag{10.53}$$

设$\psi = \psi_0 + \psi_1$，ψ_0表示ψ的均匀部分，不随x改变．假定ψ为实数，上式就可以近似写为

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi_1}{\partial x^2} = (\alpha + \beta\psi_0^2)\psi_0 + (\alpha + 3\beta\psi_0^2)\psi_1$$

(10.54)

因为$\alpha + \beta\psi_0^2 = 0$，所以

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi_1}{\partial x^2} = -2a\Psi_1 \tag{10.55}$$

可以解出

$$\Psi_1 = ce^{-\sqrt{2}x/\zeta} \tag{10.56}$$

其中

$$\zeta = \frac{\hbar}{\sqrt{2m|a|}} \tag{10.57}$$

利用边界条件 $x=0$，$\Psi=0$，便得到

$$\Psi = \Psi_0(1 - e^{-\sqrt{2}x/\zeta}) \tag{10.58}$$

说明Ψ在超导体内是恒定的，但趋向表面时急剧下降，ζ 称为相干长度，表示Ψ有显著变化的范围。

（三）界面能

在第二类超导体中，当磁场在H_{c1}和H_{c2}之间时，会出现超导态和正常态相混杂的混合态，存在两种状态之间的界面。可以通过界面能的正、负来判断界面的存在，显然这对于确定超导体的类型是很重要的。

若在磁场 $H<H_c$时，在超导体内正常区和超导区並存，则由于以下两方面的原因，在界面处产生附加的界面能。一方面磁场可以穿透正常区，但从正常区到超导区磁通密度並不是突然地而是经过穿透深度 λ 之后才逐渐降到零，如图10.8所示。在 λ 的厚度内表现出不完全的抗磁性，磁能约为$-\frac{1}{2}\mu_0 H^2\lambda$。另一方面，在正常区内没有超导电子，从正常区

到超导区超导电子密度从零经过相干长度ξ后逐渐增到n_s，因此在ξ的厚度内由于出现超导电子所贡献的凝聚能约为

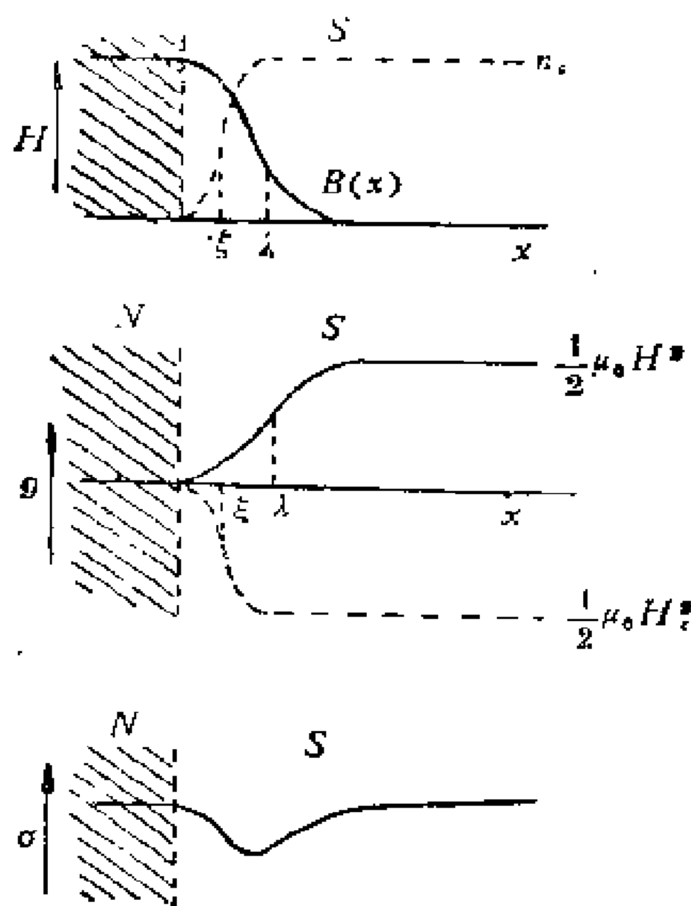


图10.8　正常区和超导区的界面能

$\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2\xi$。所以在界面附近一定厚度的范围内，既有磁通线穿过也存在一定数目的超导电子，所产生的界面能近似为

$$\delta=\frac{1}{2}\mu_0\left(H_c^2\xi-H^2\lambda\right) \tag{10.59}$$

如果界面能为正，则由于界面的存在引起体系自由能的增加，在超导体内出现正常区在能量上是不利的，这时只存

在单一的超导区，这是第一类超导体的情形。相反，如果界面能为负，则界面的出现可以引起自由能降低，进而在超导体内将出现很多微小的正常区，伴随着很多界面，使自由能降低得更多。既然出现正常区，磁通就可以在正常区里穿过，这时超导体内就不能显示完全的迈斯纳效应，这就是第二类超导体的情形。

一般地说，ζ 和 λ 不相等，若 $\zeta>\lambda$，则当 $H<H_c$时，$\delta>0$，属于第一类超导体。若 $\zeta<\lambda$，则当

$$H<\sqrt{\frac{\zeta}{\lambda}}H_c=H_{c1} \tag{10.60}$$

时，仍有 $\delta>0$，这时超导体仍然显示完全的迈斯纳效应。但当 $H_{c1}<H<H_{c2}$ 时，$\delta<0$，超导体将出现许多正常区，是一种混合态，属于第二类超导体。因此，相干长度和穿透深度的相对大小是决定超导体类型的关键。

（四）混合态的结构

既然混合态是由负的界面能引起，则正常区出现得愈多，自由能就降低得愈多。所以正常区的范围应尽可能地小，最小的正常区应是只包含一个磁通量子的微小区域。区域的外围是涡旋式的屏蔽电流，磁场由核心向外逐渐被屏蔽以至消失。这些微小的区域称为涡旋线。由于涡旋线之间的相互排斥作用，必然排列成某种阵列。理论计算证明，它们排成平面六角阵列的形式在能量上最有利，如图10.9所示，这已被实验所证实。

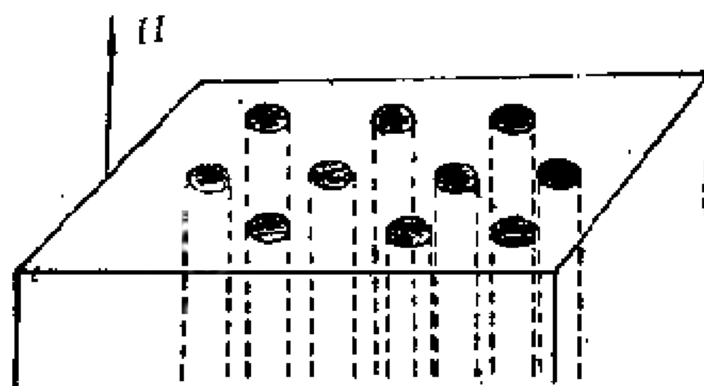


图10.9 涡旋线的六角形阵列

10.6 BCS理论梗概

产生超导的微观机制是人们长期以来努力探索的问题，1957年巴丁、库伯、施里弗三人首先提出一个比较令人满意的微观理论，现简称为 BCS 理论。由于理论涉及比较复杂的数学推演，下面只着重介绍其基本的物理图象。

我们已经看到，超导电性实质上是由于传导电子的行为发生某种深刻的变化引起的，特点是能够无阻地运动，处于一种高度有序的状态，在电子的能谱中存在能隙。高度有序的状态意味着电子之间的作用是吸引的，因能隙很小（数量级为 10^{-4}eV） 所以这种吸引作用必定很弱。电子之间的库仑作用是排斥的，为什么和在什么条件下能导至吸引作用是建立超导的微观理论首先要解决的问题。

（一）电子与晶格的相互作用

1950年实验发现汞的各个同位素的临界温度不相同，与原子质量的平方根成反比

$$T_c \propto M^{-1/2} \tag{10.61}$$

后来发现其他超导元素也有类似的现象，这种现象称为同位素效应．它使人们认识到，尽管从正常态转变到超导态晶体结构不变，但造成传导电子行为的改变上晶格必定起了重要的作用，启发人们研究电子与晶格的相互作用．

电子与晶格的相互作用可以引起两种效果，一是电子被散射，这是产生电阻的原因，另一是引起电子之间的间接相互作用，在某种条件下这种作用是吸引的．第一种效果是我们所熟悉的．至于第二种效果，可以这样来设想，考虑两个在晶格中运动的电子1和2，电子1对处在格点位置上的离子有吸引作用，在某一瞬间电子1把包围它的正离子吸向它自己，在它附近正电荷相对集中局部表现为带正电，对电子2有吸引作用．这样，电子1由于晶格离子的移动而间接地吸引电子2，由于晶格离子的微小移动必然以波的形式传播，所以电子的间接作用实质上是通过声子来实现的．例如，波矢为$\boldsymbol{k}_1$的电子与晶格的相互作用发射出波矢为$\boldsymbol{q}$的声

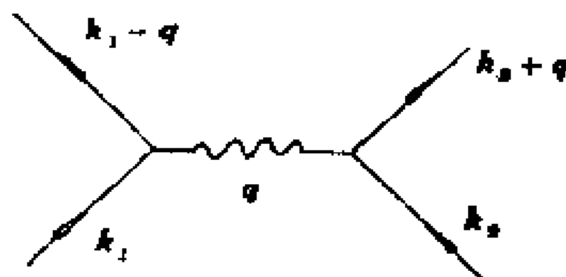


图10.10　交换声子引起电子间的间接相互作用

子，电子的波矢变为$\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{q}$，而波矢为$\boldsymbol{k}_2$的电子吸收这个声子变为$\boldsymbol{k}_2+\boldsymbol{q}$（图10.10），通过交换声子使这两个电子发生

作用。对这类过程的理论分析证明，如果电子在发射声子前后的能量差比声子的能量小时，即

$$\varepsilon(\boldsymbol{k}_1)-\varepsilon(\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{q})<\hbar\omega(\boldsymbol{q}) \qquad (10.62)$$

那么这种发射和吸收声子的过程在这两个电子之间所引起的间接吸引作用将超过电子之间的库仑排斥，总的效果是吸引的。

（二）库伯对

1956年库伯证明，只要两个电子之间有净的吸吸引作用，不管这种作多么弱，它们都能形成束缚态，其能量低于自由电子的能量。这种束缚在一起的电子对，称为库伯对。可以证明，动量和自旋均相反的一对电子（$\boldsymbol{k}\uparrow$，$-\boldsymbol{k}\downarrow$）最容易形成库伯对。这一对电子交换声子后变为 $\boldsymbol{k}_1=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}$ 和 $\boldsymbol{k}_2=\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}$，如果 $\boldsymbol{k}_1$ 和$\boldsymbol{k}_2$两状态之一已被其它电子占据则由于泡里原理的限制，交换动量为 $\boldsymbol{q}$ 的声子这一过程就不能发生。说明形成库伯对不是两个电子之间的孤立事件，它的出现与其他电子的状态有关，是一种集体效应。

（三）BCS 理论的要点

BCS 在库伯对的基础上建立了超导的微观理论，认为：

（1）超导电子就是组成库伯对的那些电子，在绝对零度时，所有电子都组成库伯对，因而超导态是一种高度有序的状态。每个库伯对都可看成是一个复合粒子，它遵守玻色统计律。这种体系的基态是所有库伯对都处在具有相同能量的同一量子态中，可用同一波函数来描述每一对。

库伯对的大小即库伯对中电子之间的距离约为10^{-4}cm，是晶格常数的几千倍，因而库伯对之间必定互相交叉重叠。库伯对的大小实际上就是前面提到的相干长度。

(2) 在$T\neq 0$K时，晶格热振动可以把一些库伯对拆散变成正常电子，温度愈高库伯对愈少，正常电子就愈多，到$T=T_C$时，所有电子都是正常电子。因为破坏库伯对需要一定的能量，所以在基态能级之上存在一系列激发态能级，基态与激发之间被能隙分开。$T=0$K时能隙的大小约为

$$\Delta(0)=2\hbar\omega_D e^{-2/g(\varepsilon_F)V} \tag{10.63}$$

其中ω_D是德拜最大频率，$g(\varepsilon_F)$是正常金属在费密能级处的电子状态密度，V为电子间的有效相互作用矩阵元。能隙与温度有关，

$$\Delta(T)=1.74\Delta(0)\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \tag{10.64}$$

$T=T_c$时，$\Delta(T_c)=0$。

(3) 转变温度可以表示为

$$k_B T_c=1.13\hbar\omega_D e^{-1/g(\varepsilon_F)V} \tag{10.65}$$

由于ω_D与$M^{-1/2}$成正比，可以说明同位素效应。此外，$g(\varepsilon_F)V$大，T_c就高。V大意味着电子与声子的耦合强有利于超导态的形成，但V大亦意味着在正常态下金属的电阻大，所以不良导体更容易出现超导态。

(4) 超导体内没有电流时，每个库伯对的总动量为零，而在有传输电流时，库伯对中每个电子都获得同样的附加动量，每一对的总动量不再为零，电流是靠库伯对来传输的。库伯对中电子的散射只是使这一对转化为另一对，电流密度

不发生变化。唯一能使电流减少的就是使库伯对破坏的那种散射过程，但这种过程所需要的能量至少应等于能隙的能量.在低的电流密度下无法提供这些能量，因此库伯对的散射是被禁止的，电阻为零。

10.7 隧道效应

BCS理论提出之后不久，1960年贾埃弗提出利用超导体的隧道效应可以直接测量超导体的能隙。他用Al做成一个Al-Al_2O_3-Al的三层结构（图10.11），在这种结构中电子具有一定的几率穿过非常薄的绝缘层，这就是隧道效应。产生隧道效

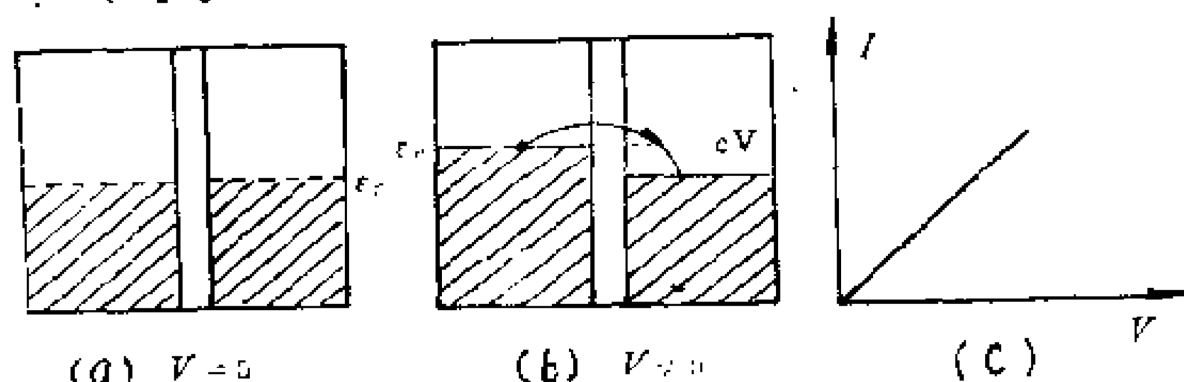


图10.11　正常金属之间的隧道效应

应必需满足两个条件：第一，能量必须守恒，包括绝缘层两边的金属在内的整个系统的总能量在隧道效应发生的前后必须相同。第二，由于泡里原理的限制，电子要从一边隧穿到另一边时，只有即将被电子占据的状态为空状态时隧道效应才能发生。在绝对零度下不可能发生从一块金属到另一块金属的隧道效应，因为能满足第一条件的状态在两边均被占满。但是若两块金属之间有电位差，能级发生相对移动(图10.11b)，

那么即使V很小也会有电流通过。如果电子的穿透几率不因电压的增加而改变（电压不大时是如此），则电流与电压为线性关系（图10.11(c)），这是正常金属的隧道效应。

然而，Al 在温度降低到1.2K时转变为超导态，Al_2O_3仍然为绝缘体。这种被绝缘层分隔开的两块超导体的系统，由于超导体中存在能隙，隧道效应与正常金属应当有所不同。图10.12(a) 是两个相同的超导体的能级图，假定有少

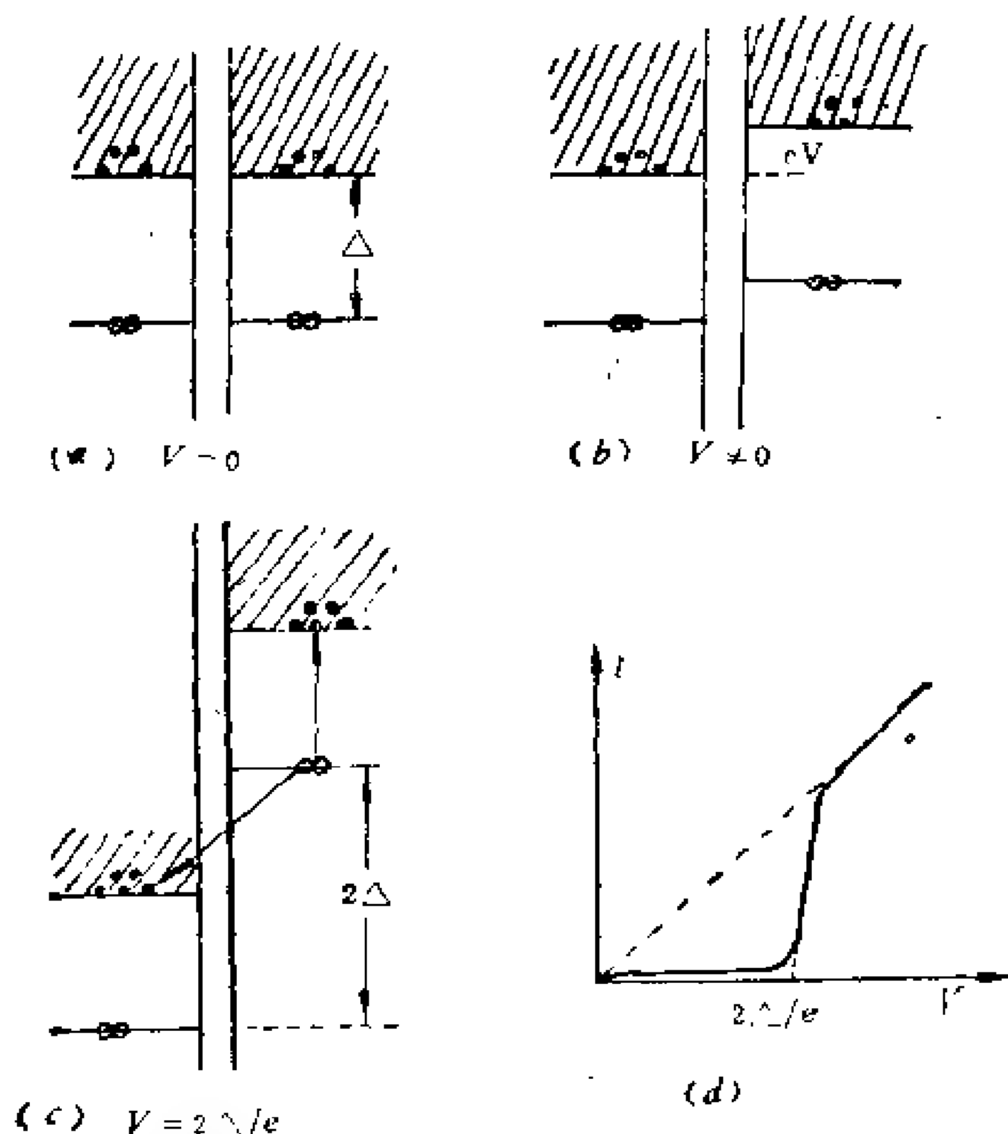


图10.12 超导体的隧道效应

量正常电子存在，它们可以朝两边隧穿，可以占据的状态大部分是空的。$V=0$时来自两边的电子所引起的电流相反没有净的电流。如果$V\neq 0$，如图10.12（b）所示，假定电压方向使左边的能级相对于右边向下移动 eV，则会出现从右向左的净电子流。随着电压的增加电流增加，直至左边被电子占据的状态高于右边连续态的底部电子不能从右向左流动为止。但当V达到和超过 $2\Delta/e$ 时，电子从电场获得的能量足够破坏库伯对並且一个电子进入左边的超导体占据最低的正常电子态，这时失去能量 Δ，同时另一个电子从右边的基态跃迁至最低的激发态，获得能量 Δ（图10.12(c)）。这样，一个库伯对分裂后一个电子失去能量Δ另一电子获得能量Δ，总的能量保持不变。这种过程只要$V\geqslant 2\Delta/e$ 就允许产生，此时隧道电流会急剧增加（图10.12(d)）。因此很容易从电流急剧上升时的电压来确定能隙 Δ。这一发现很快就作为对超导电性进行深入研究的重要手段被广泛采用。

10.8 约瑟夫森效应

1962年约瑟夫森对隧道效应作了深入的研究，他注意到作为超导电流的载流电子对也同样能够隧穿过绝缘层。这一发现打破了认为只是单个电子才能通过隧道结的传统观念，由此得到一系列深刻揭示超导电性本质的预言，並为后来的实验所证实。

（一）约瑟夫森基本方程

考虑一个超导-绝缘层-超导三层结构，通常称之为隧道结。电子对的波函数分别为

$$\Psi_1=\sqrt{n_1}\ e^{i\theta_1},\ \Psi_2=\sqrt{n_2}\ e^{i\theta_2} \tag{10.66}$$

其中n_1，n_2分别为两块超导体的超导电子密度，θ_1，θ_2是两块超导体内波函数的位相．如果绝缘层很薄(一般在10～20Å之间)，电子对就有一定的几率互相渗透，从而引起Ψ_1，Ψ_2发生变化．它们的变化可以用以下方程来描述，

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial\Psi_1}{\partial t}&=E_1\Psi_1+K\Psi_2 \\ i\hbar\frac{\partial\Psi_2}{\partial t}&=E_2\Psi_2+K\Psi_1 \end{aligned} \tag{10.67}$$

E_1，E_2分别是两块超导体的能量，K为耦合系数．如果绝缘层很厚，则没有耦合，$K=0$．将式(10.66)代入上式，并将实部和虚部分开就得到

$$\begin{aligned} \hbar\frac{\partial n_1}{\partial t}&=2K\sqrt{n_1n_2}\sin(\theta_2-\theta_1) \\ \hbar\frac{\partial n_2}{\partial t}&=-2K\sqrt{n_1n_2}\sin(\theta_2-\theta_1) \end{aligned} \tag{10.68}$$

和

$$\begin{aligned} \hbar\frac{\partial\theta_1}{\partial t}&=-E_1-K\sqrt{\frac{n_2}{n_1}}\cos(\theta_2-\theta_1) \\ \hbar\frac{\partial\theta_2}{\partial t}&=-E_2-K\sqrt{\frac{n_1}{n_2}}\cos(\theta_2-\theta_1) \end{aligned} \tag{10.69}$$

若$n_1\approx n_2$，则有

$$\frac{\partial n_1}{\partial t}=-\frac{\partial n_2}{\partial t}=\frac{2K\sqrt{n_1n_2}}{\hbar}\sin(\theta_2-\theta_1) \tag{10.70}$$

$$\hbar \frac{\partial}{\partial t}(\theta_2-\theta_1)=-(E_2-E_1) \qquad (10.71)$$

这两个方程称为约瑟夫森基本方程，它们描述由于隧道效应引起两块超导体内电子对密度和位相差随时间变化的规律.

（二）直流约瑟夫森效应

没有电场作用时，对于两块相同的超导体，$E_1=E_2$，所以由式（10.71）知道 $\theta_2-\theta_1$ 将不随时间改变。但由于 $\theta_2-\theta_1\neq 0$，则 $\frac{\partial n_1}{\partial t}\neq 0$，$\frac{\partial n_2}{\partial t}\neq 0$，仍有电子对流过绝缘层。所流过的电流 I 应与 $\frac{\partial n_1}{\partial t}$ 成正比，可以写为

$$I=I_0\sin(\theta_2-\theta_1) \qquad (10.72)$$

I 可以在 $\pm I_0$ 之间变动。现在绝缘层有超导电流流过，整个隧道结可看成是一块超导体，I_0 是它所能负载的最大电流。这是由于电子对的隧道效应所致，是一种很微弱的效应，一般 I_0 只

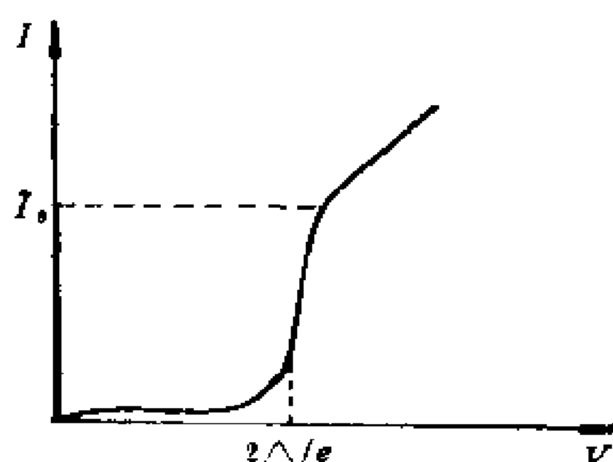


图10.13　直流约瑟夫森效应

有微安的量级。只要电流小于I_0。隧道结就显现出理想的导电性，结两端的电压为零，这种现象称为直流约瑟夫森效应，其I-V 曲线是轴上的一段直线，如图10.13 所示，电流超过I_0后，绝缘层不再具有理想导电性，直流约瑟夫森效应消失，这时仍有正常的隧道效应。

（三）交流约瑟夫森效应

当隧道结两端有直流电压V作用时，

$$E_2 - E_1 = 2eV \tag{10.73}$$

由式（10.71）得

$$\frac{d(\theta_2 - \theta_1)}{dt} = -\frac{2eV}{\hbar} \tag{10.74}$$

令$\delta(t) = \theta_2 - \theta_1$，从上式解出

$$\delta(t) = \delta(0) - \frac{2eV}{\hbar}t \tag{10.75}$$

代入式（10.72）就得到通过结的电流为

$$I = I_0 \sin\left(\delta(0) - \frac{2eV}{\hbar}t \right) \tag{10.76}$$

直流电压作用在隧道结上可以引起随时间变化的电流，这种现象称为交流约瑟夫森效应.交变电流的频率为$\omega = 2eV/\hbar$。利用这种效应可以对基本常数$e/\hbar$作精确的测量，这是很有意义的.

（四）量子干涉现象

把两个超导结用超导通路并联起来，构成回路，如图10.14所示，这种器件叫作超导量子干涉器，英文缩写为

SQUID。

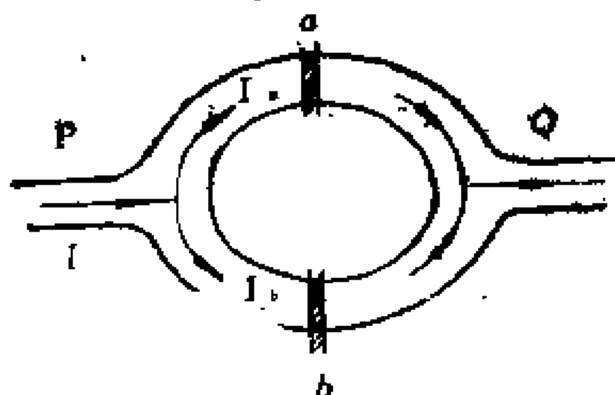


图10.14 量子干涉器

假定两个结完全相同，在没有磁场时两个结的位相差相等，$\delta_a = \delta_b$。当有磁通Φ穿过闭合回路时，

$$\Phi = \frac{\pi\hbar}{e} n \tag{10.77}$$

n 为整数，则有

$$\delta_a = \delta_0 - \frac{e}{\hbar}\Phi \tag{10.78}$$

$$\delta_b = \delta_0 + \frac{e}{\hbar}\Phi \tag{10.79}$$

通过 a，b 两个结的电流分别为I_a和I_b，总的电流为

$$I = I_0\left[\sin\left(\delta_0 + \frac{e}{\hbar}\Phi\right) + \sin\left(\delta_0 - \frac{e}{\hbar}\Phi\right)\right]$$

$$= 2I_0 \sin\delta_0 \cos\frac{\pi\Phi}{\Phi_0} \tag{10.80}$$

Φ_0为磁通量子。可见电流与磁通Φ有关，随Φ周期性地变化，每当Φ为Φ_0的整数倍时，就没有超导电流通过。这种现

象与光通过双狭缝的干涉现象十分相似，称为量子干涉现象，可以用来测量微弱的磁场。

习　　题

10.1　证明在一厚度为δ並垂直于x轴的平板超导体内，磁通密度为

$$B(x)=\mu_0 H\ \frac{\cosh(x/\lambda)}{\cosh(\delta/2\lambda)}$$

10.2　证明伦敦方程可以表示为

$$J_s=-\frac{n_s e^2}{m}\boldsymbol{A}$$

10.3证明能隙为Δ的超导体的电子比热与$T^2 e^{-\Delta/k_B T}$成正比。

10.4已知Al的$H_c(0)=99$G.，$T_c=1.18$K，正常态的电子比热系数$\gamma=1.35\times10^4$erg/mol·k^2，试计算在$T=T_c$时的比热跃变$(C_s-C_N)/C_N$。

参 考 书 目

一　　般

〔1〕 方俊鑫、陆栋主编，固体物理学，上册，上海科学技术出版社，1980.

〔2〕 黄昆编著，固体物理学，人民教育出版社，1979.

〔3〕 程开甲著，固体物理学，人民教育出版社，1960.

〔4〕 C基泰尔著，杨顺华等译，固体物理导论，科学出版社，1979.

〔5〕 N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State physics, Holt, Rinehart and Winston, 1976.

〔6〕 J. M. Ziman, Principles of the Theory of Solids, Cambridge, 1972.

〔7〕 H. E. Hall 著，刘志远、张增顺译，固体物理学，高等教育出版社，1983.

第 一 章

〔8〕 G. 本斯，A. M. 格莱泽著，俞文海、周贵恩译，固体科学中的空间群，高等教育出版社，1981.

第 二 章

〔9〕 M. P. Tosi, Solid state physics, 16 (1964) 1.

第三章

〔10〕 博恩、黄昆合著，Dynamical Theory of Crystal lattices，Oxford，1954

〔11〕 W. Cochran著，吕世骥译，晶体原子动力学，高等教育出版社，1983.

第四章

〔12〕 〔5〕的 1～3 章.

〔13〕 D. Pines，Elementary excitations in solids，Benjamin，1963.

第五章

〔14〕 J. 卡拉威著，王以铭译，固体量子理论，上册，科学出版社，1984.

〔15〕 李正中编，固体理论，高等教育出版社，1985.

第六章

〔16〕 〔5〕的14，15章.

第七章

〔17〕 黄昆、谢希德著，半导体物理学，科学出版社，1958.

〔18〕 叶良修编著，半导体物理学，上册，高等教育出版社，1983.

第八章

〔19〕 B. Henderson著，范印哲译，晶体缺陷，高等

教育出版社，1983。

第 九 章

〔20〕 〔5〕的31～33章。

〔21〕 M.B. Stearns, Phys Today 31 (1978) 34.

〔22〕 守谷享，物理学进展，第2期，255 (1984)。

第 十 章

〔23〕 M. 廷哈姆著，邵惠民、宁宇宏、张其瑞译，超导电性导论，科学出版社，1985。

〔24〕 R. P Feynman, Lectures on physics, Vol 111, Addison—Vesley, 1965.

索　　引

二至三画

四　画

五　画

六　画

七　画

八　画

九 画

十 画

十一画

十二画以上

其　他

重要物理常数

物理量	符号	数值
光速	C	$2.9979\times10^{8}\,m\cdot S^{-1}$
普朗克常数	$\hbar$	1.0546×10[illegible] $J\cdot S$
电子电荷（绝对值）	e	$1.6022\times10^{-19}\,C$
电子静止质量	m	$9.1096\times10^{-31}\,kg$
玻尔磁子	μ_B	$9.2741\times10^{-24}\,A\cdot m^{2}$
玻尔半径	α_0	$5.2918\times10^{-11}\,m$
电子伏特	ev	$1.6022\times10^{-19}\,J$
玻尔兹曼常数	k_B	$1.3806\times10^{-23}\,J\cdot k^{-1}$
真空介电常数	ε_0	$8.8542\times10^{-12}\,F\cdot m^{-1}$
真空磁导率	μ_0	$4\pi\times10^{-7}\,H\cdot m^{-1}$